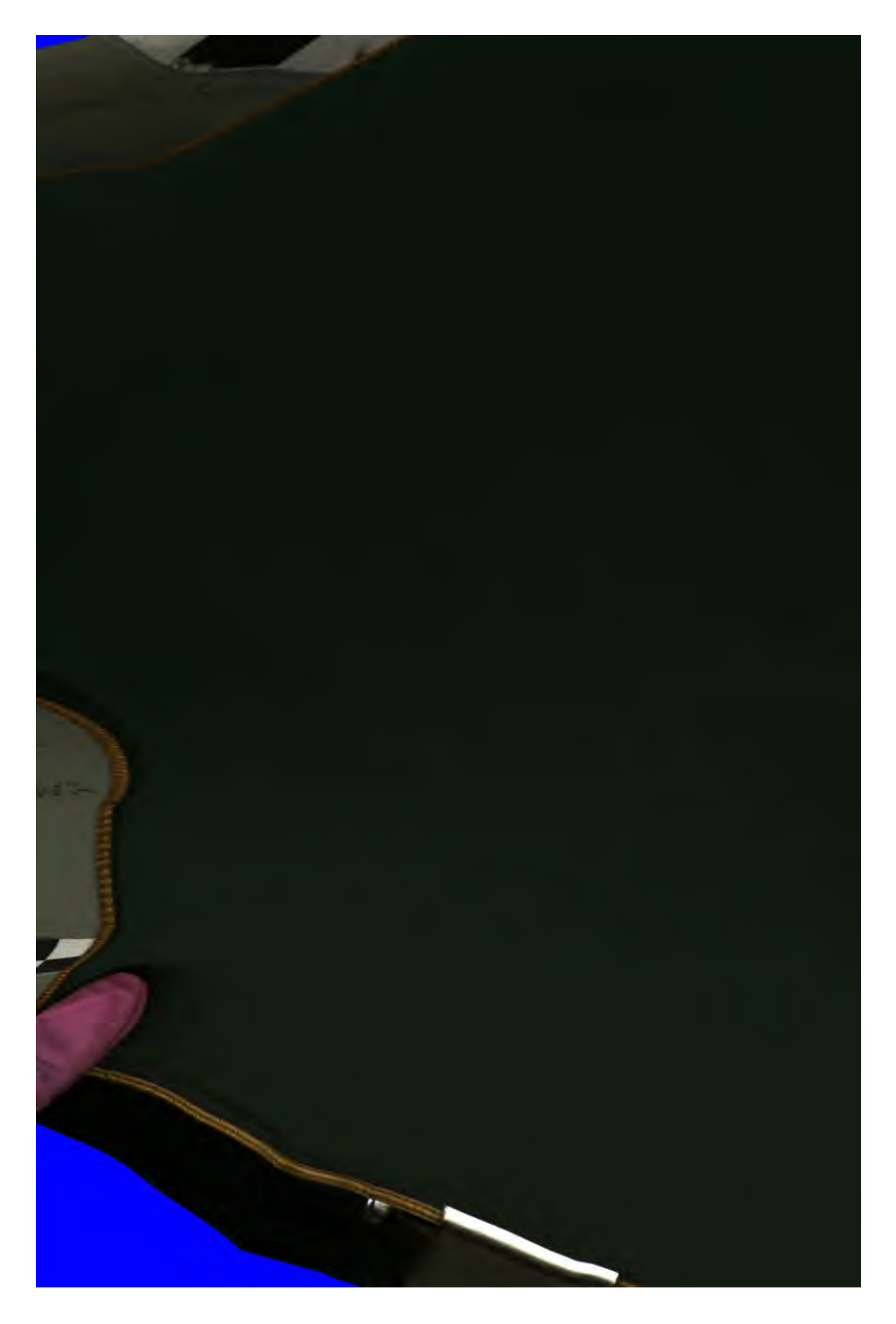



iten
eiten zurücklegen.
windigkeit)
h Siemens
unde zurücklegen.
m,
65,
r 15 cm Ring-
Gm = Mauser-
22, R = Renn-





LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

Abbildungen

aus dem xylographischen Atelier

von Friedrich Vieweg und Sohn

in Braunschweig

LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

PROF. Dr. H. ERDMANN

IN HALLE

ZWEITE AUFLAGE

MIT 287 ABBILDUNGEN, EINER RECHENTAFEL UND SECHS FARBIGEN TAFELN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1900

VORWORT.

„Immer gröfser wird die Zahl derjenigen, welche zu den Zwecken ihres Berufes eine genauere Kenntnis der chemischen Thatsachen erstreben. Ist doch die chemische Wissenschaft mit den mannigfaltigsten Erscheinungen in Natur und Leben von jeher aufs engste verknüpft! Es fehlt aber gegenwärtig an einem Lehrbuche, welches diese Verknüpfung auf rein wissenschaftlicher und moderner Grundlage genügend zum Ausdruck bringt und durch die Vielseitigkeit des Gebotenen den an sich trockenen Stoff anregender zu gestalten sucht. Zuverlässige Angaben über Eigenschaften und Verhalten der Stoffe wird man freilich in erster Linie von einem chemischen Lehrbuche verlangen können und schon in dieser Hinsicht war manche Lücke auszufüllen, da unsere grofsen Handbücher die von verschiedenen Autoren gefundenen, häufig sehr stark von einander abweichenden Zahlenwerte meist kritiklos aneinanderreihen. Selbst die richtigsten Daten werden aber für den Lesenden und Lernenden doch nur totes Material bleiben, wenn das Buch nicht auch das Vorkommen der Stoffe auf geologischer Grundlage dem Verständnisse näherbringt, ihre therapeutischen und toxischen Wirkungen genügend berücksichtigt und der Bedeutung der Stoffe für das tägliche Leben durch Besprechung ihrer mannigfaltigen Anwendungen, sowie durch möglichst vollständige statistische Angaben über Produktions- und Preisverhältnisse gerecht wird. Auch die historische Entwickelung darf dabei nicht unberücksichtigt bleiben.

„Dem ersten einleitenden Teile war schon aus dem Grunde eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, weil die klassische „Einleitung in die moderne Chemie“ von A. W. Hofmann den heutigen Anforderungen nicht mehr genügt. Die dem

Chemiker zu Gebote stehenden physikalischen Methoden sind viel mannigfaltiger geworden, die Gesetze aber lassen sich in einfachere Form fassen und erlangen gleichzeitig eine erweiterte Gültigkeit. Dies gilt namentlich von der nach Dulong und Petit benannten Regel.

„Der specielle Teil zerfällt naturgemäfs in zwei Abschnitte. Der so lange rätselhafte Unterschied zwischen Metallen und Metalloiden liegt nun klar vor uns und es zeigt sich, dafs unsere älteren Meister mit ganz richtigem Gefühl diese beiden Hauptgruppen von Elementen der Einteilung des Stoffes zu Grunde gelegt haben. Den Schlufs bildet das natürliche System der Grundstoffe zusammen mit einigen anderen Kapiteln, die bereits ein eingehenderes chemisches Verständnis voraussetzen und dem Anfänger nichts bieten würden."

Diese Gesichtspunkte, die mich bei der Bearbeitung der ersten Auflage leiteten, sind auch für die vorliegende Neuausgabe mafsgebend gewesen. Dank der überaus reichen wissenschaftlichen Thätigkeit der seitdem verflossenen zwei Jahre konnte zu meiner Freude so manche Stelle, die infolge der Dürftigkeit der damaligen Kenntnisse „trocken" erschien, nun durch die Einfügung neuer Thatsachen ihre harmonische Ergänzung finden.

Indem sich so einige Kapitel vereinfachten und verkürzten, blieb für die auf dem Grenzgebiet zwischen Chemie und Physik entstandenen Theorien etwas mehr Raum übrig. Doch durften derartige Betrachtungen niemals kritiklos zum Mittelpunkte der Darstellung werden. Wer den Lernenden, statt ihn zum rein chemischen Denken anzuregen, in einseitiger Weise in unsere Wissenschaft einführt, der macht aus der Chemie, wenn auch in bester Absicht, doch thatsächlich „eine Wissenschaft niedrigeren Ranges" (Ostwald). Und „physikalische Chemie ist", wie Clemens Winkler treffend sagt, „keineswegs gleichbedeutend mit anorganischer Chemie; denn es umfafst diese letztere, weit entfernt davon, eine abgeschlossene Wissenschaft zu sein, Aufgaben in unerschöpflicher Zahl, die auf ganz anderem Wege, als dem durch die Ionentheorie vorgezeichneten, gelöst werden müssen".

Wenn das vorliegende Lehrbuch zur Lösung solcher Aufgaben, also zur planmäfsigen experimentellen Thätigkeit anregen und wirksam vorbereiten sollte, mufste nicht nur die Atomgewichtsgrundlage, bezüglich deren ich mich mit der Mehrzahl der deutschen Hochschullehrer in Übereinstimmung befinde, sondern überhaupt die gesamte rechnerische Grundlage die schlichteste und

einfachste bleiben. Wer die natürlichen Vorgänge verstehen will, darf sich nicht mit mathematischen Formeln begnügen. „Gardons-nous de croire qu'une science soit faite, quand on l'a réduite à des formules analytiques", dieses Wort Poinsot's gilt in besonders hohem Grade von der chemischen Wissenschaft.

Vielen Fachgenossen habe ich für wertvolle Hinweise, für thatkräftige Mitwirkung zu danken; namentlich Herrn Professor Ramsay für Überlassung hervorragend reiner Präparate von Neon, Krypton und Xenon, welche mir die Anfertigung der neuen Spektra in Tafel II (Seite 212) ermöglichten. Herr Dr. Köthner hat mich bei der Neubearbeitung in sachgemäfser Weise unterstützt.

Halle a. S., Oktober 1900.

H. Erdmann.



INHALTSVERZEICHNIS.

Erster Teil: **Einleitung in die Chemie.**

S. 1 bis 75.

Zweiter Teil: **Metalloide.**

S. 76 bis 474.

Hauptgase (O, H, N). S. 78 bis 208.

Dritter Teil: **Metalle.**

S. 475 bis 705.

Alkalimetalle (K, Rb, Cs, Na, Li). S. 476 bis 519.

Zinngruppe (Sn, Pb, Bi, Ag, Cu). S. 637 bis 678.

Figuren.

[illegible] der in dem Lehrbuche enthaltenen Tabellen.

Übersicht über die in dem Lehrbuche enthaltenen Tabellen.

Tafeln.

A) Spektraltafeln (eingeheftet):

B) Beilagen (lose im vorderen Umschlag):

Erster Teil.

Einleitung in die Chemie.

Notwendige Vorkenntnisse über Zahl, Mafs und Gewicht.

Beschränkte Genauigkeit naturwissenschaftlicher Beobachtungen.

Die Chemie ist ein Teil der exakten Naturwissenschaften, welche die Mathematik zur gemeinsamen Grundlage haben. Diese Naturwissenschaften sind dadurch gekennzeichnet, dafs sich ihre Beobachtungen in Zahlen ausdrücken lassen. Das Streben der Wissenschaft geht dahin, diese Zahlen mit möglichst grofser Genauigkeit zu ermitteln, aber ein absolut genauer Wert kann in dem Bereiche dieser Wissenschaften niemals erlangt werden. Jede Beobachtung, welche sich durch Zahlen ausdrücken läfst, ist naturgemäfs mit einem gewissen Fehler behaftet.

So können z. B. Zeiten auf 0,5 Sekunden, Längen auf 0,2 Millimeter, Gewichte auf 0,2 Milligramm, Temperaturen (wenn sie nicht sehr niedrig oder sehr hoch sind) auf 0,1 Grad genau ohne besondere Mühe bestimmt werden. Es giebt jedoch besondere Vorrichtungen, mit denen sich noch gröfsere Genauigkeit erreichen läfst (Chronometer, Mikroskope, Nonien, Vakuumwagen).

Mittelwerte.

Stellt man dieselbe Beobachtung mehrmals an, so erhält man Zahlen, welche bei sorgfältiger Arbeit einander sehr ähnlich sind, aber doch nicht vollständig übereinstimmen. Hat man eine gröfsere Reihe von solchen Beobachtungen ausgeführt, so läfst sich aus den Abweichungen, welche die erhaltenen Zahlen unter einander aufweisen, der Grad der Genauigkeit der Beobachtungen beurteilen.

Aus den mehr oder weniger übereinstimmenden Einzelwerten können wir aber auch einen Wert berechnen, der gröfseres Zutrauen verdient als irgend eine einzelne Messung. Wir nehmen zu diesem Zwecke das arithmetische Mittel aller erhaltenen Zahlenwerte, indem wir sie zusammenzählen und die Summe durch die Anzahl der Einzelbestimmungen teilen.

Wahrscheinlicher Fehler.

Eine besondere Rechnungsart, die Methode der kleinsten Quadrate, gestattet, auch den **wahrscheinlichen Fehler** eines solchen Mittelwertes zu berechnen. Sind nämlich n Bestimmungen ausgeführt, und sind $\delta_1, \delta_2, \delta_3 \ldots\ldots \delta_n$ die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen von dem Mittelwerte, so ist der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes:

$$F = \pm\, 0{,}6745 \sqrt{\frac{\delta_1^2 + \delta_2^2 + \cdots\cdots \delta_n^2}{n\,(n-1)}}.$$

Dekadisches Zahlensystem.

Für naturwissenschaftliche Rechnungen bedient man sich im allgemeinen des arabischen oder dekadischen Zahlensystems. Nur bei sehr grofsen und bei sehr kleinen Zahlen wird dieses System unbequem; man benutzt daher in solchen Fällen besondere Abkürzungen.

Potenzen von 10.

Für grofse Zahlen benutzt man das System der Potenzen von 10, die so geschrieben werden, dafs rechts oben von einer 10 in kleiner Schrift angegeben wird, wie oft eine 1 mit 10 multiplizirt werden soll:

$$\begin{aligned}
10^0 &= 1 &&= 1\\
10^1 &= 1.10 &&= 10\\
10^2 &= 1.10.10 &&= 100\\
10^3 &= 1.10.10.10 &&= 1\,000\\
10^4 &= 1.10.10.10.10 &&= 10\,000\\
10^5 &= 1.10.10.10.10.10 &&= 100\,000\\
10^6 &= 1.10.10.10.10.10.10 &&= 1\,000\,000.
\end{aligned}$$

10^n wird also in arabischen Ziffern durch eine Eins mit n Nullen wiedergegeben. Bei der Potenz 10^n heifst n der Exponent von 10.

Negative Exponenten.

Für kleine Zahlen gebraucht man die Potenzen von 10 mit negativem Exponenten, welche sich auch durch Decimalbrüche ausdrücken lassen:

$$\begin{aligned}
10^0 &= 1 && &&= 1{,}0\\
10^{-1} &= \frac{1}{10} && &&= 0{,}1\\
10^{-2} &= \frac{1}{10.10} &&= \frac{1}{100} &&= 0{,}01\\
10^{-3} &= \frac{1}{10.10.10} &&= \frac{1}{1000} &&= 0{,}001\\
10^{-6} &= \frac{1}{10.10.10.10.10.10} &&= \frac{1}{1\,000\,000} &&= 0{,}000\,001.
\end{aligned}$$

Logarithmen.

10^{-n} schreibt man also als Decimalbruch so, dafs man vor eine Eins n Nullen setzt und hinter die erste Null ein Komma.

Setzt man in dem Ausdrucke 10^n für n die ganze Reihe der negativen und positiven ganzen und gebrochenen Zahlen, so ändert sich die Gröfse 10^n derart, dafs man die ganze Reihe der positiven Zahlen von den kleinsten Brüchen bis zu den gröfsten Zahlen erhält. Man nennt dann den Exponenten n den **Logarithmus** der Zahl 10^n; 10^n wird der Antilogarithmus oder Numerus von n genannt. Die Logarithmen sind Zahlen, welche die Eigentümlichkeit besitzen, dafs das Addiren der Logarithmen dem Multipliziren ihrer Antilogarithmen entspricht und ebenso das Subtrahiren der Logarithmen von einander dem Dividiren ihrer Antilogarithmen durch einander. Aus diesem

Grunde dient eine Logarithmentafel wesentlich zur Vereinfachung der elementaren Rechnung. Für chemische Rechnungen genügt eine vierstellige Logarithmentafel, wie sie in Beilage I mit den nötigen Erläuterungen, den Atomgewichten und häufigsten Konstanten diesem Lehrbuche als „Chemische Rechentafel" beigegeben ist. Man unterscheidet bei den Logarithmen Mantisse und Kennziffer (Charakteristik); letztere, die Zahl vor dem Komma, wird in den Tafeln gewöhnlich als selbstverständlich fortgelassen. Die Logarithmentafeln enthalten also nur die Mantissen, d. h. die Stellen hinter dem Komma.

Aus dem eben erläuterten System der Potenzen folgt ohne weiteres, daſs z. B. dem Logarithmus von 11,92 (Atomgewicht des Kohlenstoffs) die Kennziffer 1, dem Logarithmus der Zahl 119,2 (zehnfaches Atomgewicht des Kohlenstoffs) dagegen die Kennziffer 2 zukommt. Die Mantisse, welche für die logarithmische Rechnung allein in Betracht kommt, ist in beiden Fällen die gleiche, nämlich 0763. Wollen wir den Logarithmus beider Zahlen vollständig angeben, so ist er für das Atomgewicht des Kohlenstoffs 1,0763 und für das zehnfache Atomgewicht des Kohlenstoffs 2,0763.

Natürliche Logarithmen.

Die von uns benutzten Logarithmen heiſsen Brigg'sche oder dekadische Logarithmen, im Gegensatze zu den natürlichen Logarithmen, welche sich nicht von der Basis 10 als Exponenten ableiten, sondern von einer Zahl $e = 2,7183$. Man erhält den natürlichen Logarithmus einer beliebigen Zahl a, indem man den dekadischen Logarithmus mit 2,3026 multiplizirt:

$$\log nat\, a = 2,3026 \,.\, \log a.$$

Das metrische Maſssystem.

Die Längenmaſse.

Gegenwärtig haben alle Kulturländer den Meter (vom griechischen *μέτρον*, *metron*, das Maſs) als Längeneinheit angenommen, welcher gegen Ende des achtzehnten Jahrhunderts in Frankreich als Normalmaſs aufgestellt und seit Gründung des Reiches auch in Deutschland das gesetzliche und allgemein übliche Längenmaſs geworden ist.

Früher hatte jeder kleinere oder gröſsere Staat sein besonderes Längenmaſs; auch in demselben Lande wurden verschiedene Dinge mit verschiedenen Längenmaſsen gemessen, z. B. Kleiderstoffe nach Ellen, Menschen nach Fuſs oder Schuh, Grundstücke und Äcker nach Ruten. „Man kann sich kaum einer Übertreibung schuldig machen", so klagte hierüber seiner Zeit August Wilhelm v. Hofmann, „wenn man von den Hemmnissen spricht, welche diese Maſsverwirrung dem Sammeln und Vergleichen der von verschiedenen Nationen gewonnenen Erfahrungen oder verschiedene Länder betreffenden statistischen Nachrichten entgegenstellt. Die ernstesten Bestrebungen scheitern an dieser rein äuſserlichen Schwierigkeit, und die wichtigsten Schluſsfolgerungen unterbleiben, weil ihnen die hinreichend breite Grundlage des Thatsächlichen fehlt, auf welcher alle wahre Wissenschaft beruht."

Der Meter.

Der Meter [m] ist ein Naturmaſs, das nicht, wie der Fuſs, vom menschlichen Körper hergenommen ist, sondern von der weniger veränderlichen Gröſse unserer Erdkugel. Miſst man nämlich auf der Erdoberfläche 10 000 000 m (zehn Millionen Meter) ab, so hat man gerade ein Viertel des Erdumfanges zurückgelegt. Für groſse Strecken benutzt man auch 1000 m als besonderes Maſs und nennt dieses Kilometer [km] (vom griechischen *χίλιοι*, *chilioi*, tausend).

Der Kilometer.

10	km	=	10 000	m
1	„	=	1 000	„
0,1	„	=	100	„
0,01	„	=	10	„
0,001	„	=	1	„

Die Länge des Erdmeridians oder der Umfang eines gröfsten Kreises der Erdkugel, welcher durch die beiden Pole geht, beträgt also 40 000 km, der Erdquadrant ist 10 000 km lang [1]).

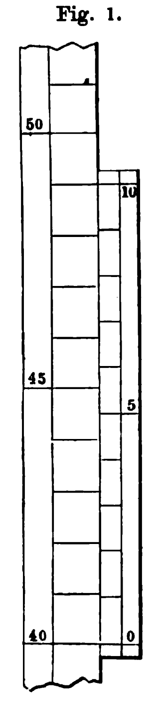
Kleine Längenmafse.

Für kleine Längen benutzt man als Mafs den Centimeter [cm], den Millimeter [mm] (vom lateinischen *centum* 100, *mille* 1000) und das Mikron [μ] (griechisch *μικρόν*, *mikron*, das Kleine).

1	m	=	100	cm	=	1 000	mm	=	1 000 000	μ
0,01	„	=	1	„	=	10	„	=	10 000	„
0,001	„	=	0,1	„	=	1	„	=	1 000	„
0,000 001	„	=	0,0001	„	=	0,001	„	=	1	„

Für die in der Physik und in der Chemie vorkommenden minimalen Entfernungen ist μ mitunter ein noch immer zu grofses Mafs. Im folgenden wird daher, wo es sich um so kleine Gröfsen handelt, $^1/_{1000}\,\mu$ als m μ bezeichnet werden [2]).

Fig. 1.



Noniusablesung.

Für die genaue Bestimmung von Längenmafsen ist ein sehr beliebtes Hülfsmittel der Nonius (Fig. 1); ein an einer gröfseren Skala verschiebbarer kleiner Mafsstab, welcher neun Skalenteile lang ist, aber in Zehntel eingeteilt ist. Auf unserer Figur liegt der Nullstrich des Nonius gerade in der Verlängerung des Teilstriches 40 der Skala; wir lesen daher 40,0 ab. Denken wir uns nun

---

[1]) Obwohl seiner Zeit diese Messungen mit der gröfsten damals erreichbaren astronomischen Genauigkeit ausgeführt wurden, so hat sich doch bei der späteren Nachprüfung ergeben, dafs diese Genauigkeit keine absolute war. Wie jede unserer Beobachtungen, so war auch jene Messung des Erdquadranten mit einem Beobachtungsfehler behaftet. Man hat deswegen das einmal angenommene Metermafs nicht etwa verlassen bezw. korrigirt, sondern betrachtet den in Paris aufbewahrten, aus möglichst unveränderlichem Material (Platiniridium) angefertigten Meterstab, nach welchem die Meterstäbe der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin und anderer offizieller Mefsinstitute angefertigt und verglichen worden sind, als das Normalmafs, obwohl, mit diesem Mafse gemessen, die Länge des Erdquadranten jetzt nicht zu 10 Millionen Metern, sondern von Listing zu 10 000 218 m ermittelt worden ist.

[2]) Man sieht ab und zu diese Grösse als $\mu\mu$ bezeichnet, während doch offenbar nach der Analogie von mm für ein tausendstel m, mg für ein tausendstel g, ein tausendstel μ als m μ bezeichnet werden mufs. Da μ ein millionstel Meter ist, könnte man sich unter $\mu\mu$ offenbar nichts anderes denken als ein billionstel Meter. Für ein so kleines Mafs ist aber bis jetzt kein Bedürfnis vorhanden.

aber den Nonius z. B. um einen halben Skalenteil nach oben verschoben, so wird Strich 5 des Nonius genau in der Verlängerung eines Skalenstriches (des 45sten) liegen, und wir lesen dann 40,5 ab. In ähnlicher Weise bedient man sich beim Ablesen auf Kreisteilungen zum Messen von Winkeln eines Kreis-nonius.

Von den alten, noch hier und da gebrauchten Längenmaſsen sei bemerkt, daſs ein Fuſs etwa $^1/_3$ m, eine Elle $^2/_3$ m, eine Meile $7^1/_2$ km ist.

Ausländische Längenmaſse.

Seemeile	1855 m	Werst (russisch)	1067 m
Meile (englisch) . . .	1609 „	Arschin (russisch) . . .	0,7112 „
Yard (englisch) . . .	0,9144 „	Tschi (chinesisch) . . .	0,3181 „

Flächenmaſse.

Die Einheit des Flächenmaſses ist der Quadratmeter [qm] oder 1 m im Geviert. Wenn wir nun den Quadratmeter mit dem Quadratkilometer [qkm] vergleichen, so ergiebt sich die sehr wichtige Thatsache, daſs diese Flächenmaſse durchaus nicht in demselben Verhältnisse zu einander stehen wie die entsprechenden Längenmaſse, wie aus folgenden Beispielen erhellt:

1 cm = 10 mm,		1 qcm = 100 qmm,
1 m = 100 cm,		1 qm = 10 000 qcm,
1 m = 1000 mm,		1 qm = 1 000 000 qmm,
1 km = 1000 m,		1 qkm = 1 000 000 qm.

Grundstücke miſst man auch nach Ar [a] und Hektar [ha] (vom griechischen ἑκατόν, *hekaton*, hundert).

1 a = 100 qm, 1 ha = 100 a = 10 000 qm,
1 qkm = 100 ha = 10 000 a = 1 000 000 qm.

Die Raummaſse.

Die Einheit des Raumes ist der Kubikmeter oder Raummeter [cbm]. Von kleineren Raummaſsen sind die gebräuchlichsten der Kubikdecimeter [cdm [1]] und der Kubikcentimeter [ccm]. Wenn wir diese verschiedenen Raummaſse mit einander vergleichen, so zeigt sich, daſs sie unter einander nicht in demselben Verhältnisse stehen wie die entsprechenden Längenmaſse [m, dm, cm], aber auch nicht in demselben Verhältnisse wie die entsprechenden Flächenmaſse [qm, qdm, qcm]:

1 m = 10 dm = 100 cm,
1 qm = 100 qdm = 10 000 qcm,
1 cbm = 1000 cbdm = 1 000 000 ccm.

Ältere deutsche Raummaſse sind: das Klafter (3,34 cbm), der Scheffel (55 Liter), die Metze (3,44 Liter), das Quart (1,145). In Ruſsland rechnet man nach Wedro (12,3 Liter), in England nach Gallonen (4,54 Liter) und nach Kubikyards (0,765 cbm).

Die Dimensionen.

Linien werden nur nach einer Richtung gemessen, nämlich nach ihrer Länge; Flächen nach zwei Richtungen, nämlich nach ihrer Länge und Breite; räumliche Gröſsen nach drei Richtungen, nämlich nach

---

[1]) Der Rauminhalt eines Kubikdecimeters ist ein Liter (S. 10), ein Maſs von 100 Litern bezeichnet man als Hektoliter [hl].

Länge, Breite und Höhe. Diese Richtungen nennt man **Dimensionen.** Eine Linie hat also eine Dimension, eine Fläche zwei Dimensionen, ein Körper drei Dimensionen. Diese Dimensionen gleichen vollständig den Potenzen; daher schreibt man z. B. statt qcm auch cm^2, statt ccm auch cm^3.

Rechnung mit mehr als drei Dimensionen.

Den Inhalt einer rechtwinklig begrenzten Fläche oder eines rechtwinklig begrenzten Raumes erhält man, indem man die Dimensionen mifst und mit einander multiplizirt.

So ist z. B. der Flächeninhalt eines Blattes Papier von 15 cm Länge und 10 cm Breite gleich 15 . 10 = 150 qcm. Der Inhalt eines Bausteines von 4 dm Länge, 3 dm Breite und 2 dm Höhe ist gleich 4 . 3 . 2 = 24 cdm.

Bei Rechnungen aus dem Gebiete der Physik und Chemie begegnen wir aber sehr häufig Ausdrücken von mehr als drei Dimensionen. Es hat damit keineswegs, wie der Laie oft annimmt, irgend welche mystische oder rätselhafte Bewandtnis, sondern es bedeutet weiter nichts, als dafs der betreffende Ausdruck von mehr als drei veränderlichen Gröfsen abhängig ist. Aufser Länge, Breite und Höhe kann als eine solche veränderliche Gröfse (als vierte Dimension) z. B. die Zeit, die Temperatur, der Druck, eine Geschwindigkeit u. a. m. eintreten.

Denken wir uns z. B. einen Metallstab, dessen Länge, Breite und Höhe seiner Zeit genau gemessen worden ist, so können wir den Raum, welchen dieser Stab unter bestimmten äufseren Bedingungen einnimmt, doch nicht genau angeben. Wir müssen zu diesem Zwecke auch noch die Temperatur des Stabes kennen.

Gewöhnlich werden bei physikalischen Überlegungen die Dimensionen auf Länge $[L]$, Zeit $[T]$ und Masse $[M]$ bezogen. So wird die Dimension einer Fläche als L^2, die eines Volumens als L^3, die einer Geschwindigkeit als $L T^{-1}$, die einer Beschleunigung als $L T^{-2}$, die einer Kraft als $M L T^{-2}$, die einer Arbeit als $M L^2 T^{-2}$ bezeichnet.

Funktionen.

Jeder mathematische Ausdruck, welcher von einer veränderlichen Gröfse abhängig ist, kann eine **Funktion** dieser Gröfse genannt werden.

So ist z. B. der Rauminhalt eines Bausteines eine Funktion seiner Länge, Breite und Höhe, also seiner drei Dimensionen. Sein Gewicht ist aufserdem noch eine Funktion des Materiales, aus welchem der Baustein besteht. Die Menge von Wasser, welche aus einem Rohre ausfliefst, ist eine Funktion des Querschnittes, aber auch des Druckes und endlich noch eine Funktion der Zeit, während welcher man das Wasser fliefsen läfst. Die Geschwindigkeit, mit welcher ein Stein in einem bestimmten Augenblicke fällt, ist in erster Linie eine Function der Zeit, während welcher der Stein sich bereits im frei fallenden Zustande befindet; die Verzögerung jedoch, welche diese Geschwindigkeit durch den Luftwiderstand erleidet, ist eine Funktion von der Gestalt und der Schwere des fallenden Steines.

Differentialrechnung.

Ändert sich die variable Gröfse, von der eine Funktion abhängt, so ändert sich im allgemeinen auch die Funktion (abhängige Variable), sei es, dafs sie gleichzeitig mit der unabhängigen Variablen wächst oder abnimmt, sei es, dafs sie sich im entgegengesetzten Sinne verändert. Das Verhältnis dieser Änderungen zu bestimmen, ist Gegen-

stand der **Differentialrechnung**. Sie erreicht diesen Zweck, indem sie stets nur sehr kleine Änderungen der unabhängigen Variablen betrachtet und mit den entsprechenden ebenfalls sehr kleinen Änderungen ihrer Funktion vergleicht.

Der wesentliche Fortschritt der höheren Mathematik, welcher in der Einführung solcher beliebig kleiner Änderungen vorhandener Gröfsen bestand, ist etwa gleichzeitig von Leibniz und von Newton gemacht worden. In der Mathematik pflegt diese Vorstellung als Limitenbegriff bezeichnet zu werden; man kennzeichnet die kleinen Änderungen variabler Gröfsen durch das Vorsetzen des Buchstabens *d*. Der Limitenbegriff ist aber keineswegs auf das Gebiet der Mathematik beschränkt; auch die übrigen exakten Wissenschaften können ohne derartige Grenzvorstellungen nicht auskommen, die in der Physik zur Molekulartheorie, in der Chemie zur Atomlehre geführt haben. Auch Leibniz wurde durch die allgemeineren Betrachtungen seiner Monadenlehre zur Infinitesimalrechnung und zum Differentialbegriff geführt.

Das Rechnen mit solchen sehr kleinen Änderungen oder **Differentialen** gestaltet sich nun dadurch sehr einfach, dafs man die Summen, Differenzen und Produkte dieser minimalen Gröfsen unter Umständen vernachlässigen kann, während ihr Quotient, der **Differentialquotient**, einen endlichen Wert behält. Dieser heifst die abgeleitete Funktion oder die **Ableitung**. Die Ableitung einer linearen Funktion ist eine Konstante, aber von einer Funktion höheren Grades kann man noch eine zweite und dritte Ableitung ausrechnen, ehe man zu einer konstanten Gröfse gelangt. Ein sehr zutreffendes Bild von dem Wesen der Ableitung giebt das **Gefälle** eines Flusses, Weges, Bergabhanges u. a. m. Auch dieses Gefälle kann konstant sein, wenn nämlich das Flufsbett oder der Abhang sich ganz gleichmäfsig thalwärts senkt; in den meisten Fällen ist es aber noch eine veränderliche Gröfse, die an verschiedenen Stellen verschiedene Werte annimmt.

Ableitung.

Das Gefälle als volkstümlicher Ausdruck für Differentialquotient.

Das metrische Gewichtssystem.

Die Einheit unseres Gewichtssystems ist das Gewicht eines Kubikcentimeters kalten Wassers (etwa ein Fingerhut voll Wasser), gemessen bei $+4^{0}$. Diese Gewichtseinheit nennt man Gramm [g], von *γράμμα* (*gramma*), einem altgriechischen kleinen Gewichte. Von gröfseren Gewichtseinheiten ist am gebräuchlichsten das Kilogramm [kg] oder das Gewicht eines Liters Wasser und die Tonne [t] oder das Gewicht eines Kubikmeters Wasser; seltener gebraucht man die Bezeichnungen Dekagramm (10 g) und Hektogramm (100 g).

Das Gramm als Gewichtseinheit.

1 Liter Wasser wiegt 1 kg.

$$1\,\text{t} = 1000\,\text{kg} = 1\,000\,000\,\text{g}.$$

Für kleinere Gewichte braucht man als Einheit das Milligramm (mg). Nebenbei mufs man sich auch die Ausdrücke Decigramm (0,1 g) und Centigramm (0,01 g) merken.

$$1\,\text{mg} = 0{,}001\,\text{g} = 0{,}000\,001\,\text{kg},$$
$$1\,\text{g} = 1000\,\text{mg},$$
$$1\,\text{kg} = 1000\,\text{g} = 1\,000\,000\,\text{mg}.$$

Einige ältere und fremde Gewichte.

Von älteren Gewichten sind bei uns noch sehr gebräuchlich das Pfund und der Centner, weil sich beide dem Grammgewichtssysteme recht gut anschlieſsen. Das deutsche Pfund hat gerade 500 g, ist also $^1/_2$ kg. Der alte Centner hatte 100 Pfund, ist also gleich 50 kg.

$^1/_2$ Pfund = 250 g = 0,25 kg,
$^1/_4$ Pfund = 125 g = 0,125 kg,
1 Centner = 50 kg = 0,05 t,
20 Centner = 1000 kg = 1 t.

Neuerdings rechnet man aber nicht mehr mit dem veralteten Centner, sondern lieber mit dem Metercentner oder Doppelcentner gleich 100 kg. Ein Metercentner hat also zwei alte Centner, und 10 Metercentner sind eine Tonne. Ganz veraltet ist auch das Lot gleich $^1/_{30}$ Pfund oder etwa 17 g; dagegen braucht man für 10 g mitunter den Ausdruck Neulot. Das Grammsystem ist von der ganzen civilisirten Welt angenommen, zuletzt von Ruſsland im Jahre 1899. Die Engländer rechnen mitunter noch nach Pfund und Unzen: das englische (453,6 g) sowie das russische Pfund (409,5 g) sind kleiner als das deutsche. Ein russisches Pud gleich 40 russischen Pfunden ist 16,38 kg, ein russisches Solotnik (Goldgewicht) ist 4,265 g.

Vorzüge des metrischen Systems.

Die Hauptvorzüge des metrischen Systems sind folgende: Es ist ein rationelles System, da es von dem Längenmaſse der Erde abgeleitet ist. Es entspricht dem Decimalsysteme; die Rechnungen damit werden daher auſserordentlich einfach und bequem, da alles Rechnen mit gemeinen Brüchen wegfällt, und es steht in der innigsten und einfachsten Beziehung zum Maſse überhaupt und insbesondere zu den Raummaſsen (S. 5). Aus dem Maſse (Volumen) einer Flüssigkeit können wir daher, wenn uns ihre Dichtigkeit (s. unten) bekannt ist, ohne alle Schwierigkeit ihr Gewicht mit aller Genauigkeit berechnen. Dasselbe gilt für die Gase; auch hier können wir, wenn uns ihre Dichtigkeit bekannt ist, aus ihrem Volumen unter bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen ihr Gewicht und umgekehrt sehr einfach ableiten.

Andererseits hat das metrische System vom Standpunkte eines absoluten Maſssystems auch seine Mängel: die Gröſse, von der der Meter abgeleitet ist, würde die Existenz unserer Erdkugel nicht überdauern und stellt insofern ein willkürliches Maſs dar. Es hat daher auch nicht an Vorschlägen gefehlt, um zu einem allgemein gültigen Maſse zu gelangen; ein solches läſst sich aus dem Gebiete der Optik hernehmen. Die Wellenlänge des Natriumlichtes läſst sich nicht nur mit irdischem Kochsalz ermitteln, sondern ist eine konstante Gröſse, die überall im Weltenraume, wo sich etwa Forscher befinden sollten, aus dem Spektrum der Sonne oder eines beliebigen Fixsternes bestimmt werden kann. Diese Gröſse beträgt, in metrischem Maſse ausgedrückt:

$$\lambda = 590\,\mathrm{m}\mu = 0{,}59\,\mu = 0{,}000\,59\,\mathrm{mm} = 0{,}000\,000\,59\,\mathrm{m}.$$

Sehr groſse Entfernungen miſst man auch mit einem der Optik entnommenen Maſse, indem man den Weg, welchen das Licht in der Zeiteinheit zurücklegt, als Längeneinheit wählt. Es ist:

eine Lichtsekunde . . . . 300 000 km,
eine Lichtminute . . . . 18 Millionen km,
eine Lichtstunde . . . . 1 080 Millionen km,
ein Lichttag . . . . 25 920 Millionen km,
ein Lichtjahr . . . . $9{,}5 \cdot 10^{12}$ km.

Die Bedeutung dieser grofsen Mafseinheiten wird dem Verständnis näher gerückt, wenn man sich vergegenwärtigt, dafs das Licht des Mondes in wenig mehr als einer Sekunde zu uns gelangt, der Mond also eine Lichtsekunde von der Erde abliegt, die Sonne acht Lichtminuten, der nächste Fixstern, der sogenannte Stern im Centauren, dagegen mehr als drei Lichtjahre (vergl. die graphische Darstellung der Gröfsenordnungen in Beilage II).

Das Krith als chemische Gewichtseinheit.

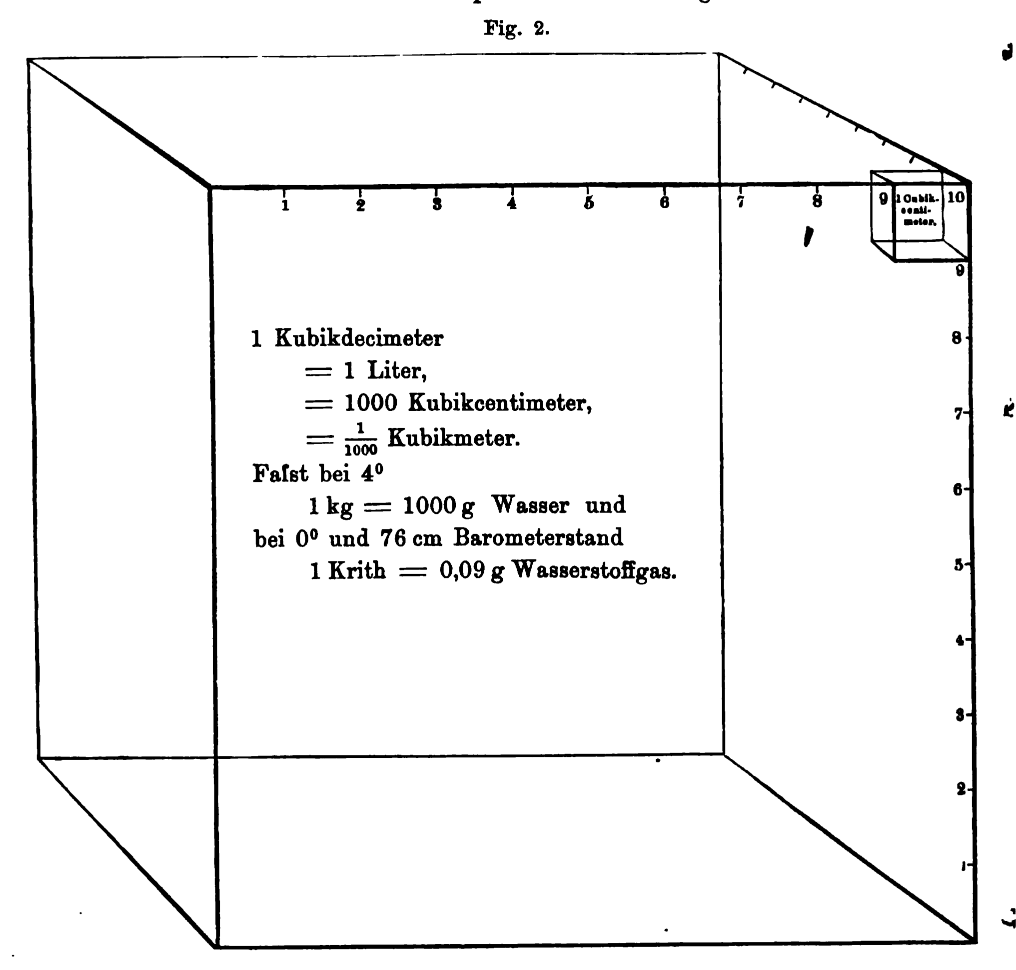
Eine speciell chemische Gewichtseinheit ist das Gewicht eines Liters des leichtesten Gases, nämlich des Wasserstoffgases. Wägt man ein Liter Wasserstoffgas, also einen Kubikdecimeter, unter den Normalbedingungen der Temperatur und des Druckes (nämlich bei Null Grad und 760 mm Barometerstand), so erhält man die Zahl 0,09 g. Diese Zahl ist von grundlegender Bedeutung für die Berechnung der Gewichte bekannter Volumina nicht nur des Wasserstoffs, sondern auch aller anderen Gase, und man hat daher für dieses Gewicht, auf welches die Gewichte anderer Gase als Einheit bezogen werden, den Ausdruck Krith (von dem griechischen κριθή, *krithe*, welches ein Gerstenkorn und alsdann in abgeleiteter Bedeutung ein kleines Gewicht bezeichnet) einzuführen versucht. Der Name Krith hat sich nicht allgemein eingebürgert, aber gleichwohl ist das Gewicht eines Liters Wasserstoffgas: 0,09 g eine Zahl, welche man dem Gedächtnisse nicht sorgfältig genug einprägen kann, da sie die Grundlage für alle Rechnungen bilden wird, welche wir zur Ermittelung der Gewichtsverhältnisse gasförmiger Körper anstellen werden (vergl. Fig. 2, a. f. S.).

Masse und Gewicht als physikalische Begriffe.

Das Gramm als Gewichtseinheit ist gleichzeitig auch unsere Masseneinheit, und gerade darin liegt seine Bedeutung für die Chemie. Der Physiker versteht nämlich unter dem Ausdruck Gewicht lediglich den Druck, welchen ein Körper in Folge der Anziehung der Erde auf seine Unterlage ausübt: eine Gröfse, welche nur mit Hülfe der Federwage gemessen werden kann, von der geographischen Lage des Beobachtungsortes abhängt und für alle chemischen Verhältnisse vollkommen gleichgültig ist. Die für chemische Beobachtungen übliche Wage, bei welcher auf zwei Wagschalen die Massen zweier verschiedener Körper mit einander verglichen werden, benutzt die Anziehungskraft der Erde lediglich als Hülfsmittel (Indikator), um zu erkennen, ob eine Masse die andere überwiegt; von der geographischen Ortslage ist sie gänzlich unabhängig und würde auch z. B. an der Oberfläche des Mondes, wo die Federwage erst bei sechsfacher Belastung den gleichen Ausschlag geben könnte, vielleicht an Empfindlichkeit etwas abnehmen, im Übrigen aber richtig funktioniren. Alle Bestimmungen, welche mit der chemischen Wage vorgenommen werden, müssen also, wenn wir uns des in der Physik üblichen Ausdruckes bedienen wollen, als Bestimmungen der Masse verschiedener Substanzen bezeichnet werden. Der Begriff der Masse ist dabei vollkommen unabhängig von der Gröfse der Erdanziehung. Man gewinnt

am leichtesten eine elementare Vorstellung von dem Begriff der Masse, wenn man einen schweren Körper in der Hand wagerecht schnell hin

Fig. 2.



und her schwingt und auf die Gröfse der Kraft achtet, welche notwendig ist, um seiner Bewegung die entgegengesetzte Richtung zu geben.

In der Chemie nennt man das Gewicht, was in der Physik als Masse bezeichnet wird.

Durch den Umstand, dafs die mit der allgemein üblichen Wage ausgeführten Bestimmungen von den Physikern nicht als Gewichtsbestimmungen bezeichnet werden, ist eine gewisse Verschiedenheit des Ausdruckes in den beiden verwandten Wissenschaften üblich geworden, die so häufig zu Mifsverständnissen führt, dafs schon der Anfänger gut daran thut, sie sich beizeiten einzuprägen. Im folgenden werden alle mit Hülfe der chemischen Wage ermittelten Konstanten, z. B. Atomgewichte, Molekulargewichte, Volumgewichte, in der bei chemischen Werken ganz allgemein üblichen Weise auch fernerhin als Gewichte bezeichnet werden, obwohl alle diese Daten mit dem

physikalischen Begriffe des „Gewichtes“ nichts zu thun haben, sondern, um in streng korrekter physikalischer Sprache zu reden, lediglich über die Masse der fraglichen Körper etwas aussagen.

Specifische Gewichte.

Während 1 ccm Wasser 1 g wiegt, wiegt 1 ccm Quecksilber $13^1/_2$ g. Diese aufserordentlichen Verschiedenheiten in den Gewichten gleicher Mafse (Volumina) verschiedener Substanzen sind von grofser praktischer Bedeutung, wenn man, wie dies bei Flüssigkeiten sehr bequem ist, statt der Wage sich der Mefsgefäfse bedient, also ein bestimmtes Quantum der Flüssigkeit nicht abwägt, sondern abmifst. Man hat dann zu berücksichtigen, dafs bei Wasser und allen sehr verdünnten wässerigen Flüssigkeiten ein Liter immer ungefähr ein Kilogramm wiegt, dafs aber bei anderen Flüssigkeiten die Literzahl noch mit einer Zahl (Faktor) multiplizirt werden mufs, um die Anzahl von Kilogrammen zu erhalten. Man nennt diese Faktoren specifische Gewichte oder Volumgewichte, im Gegensatze zu den absoluten Gewichten, welche wir durch die Wage direkt ermitteln. Bei wässerigen Flüssigkeiten unterscheiden sich die specifischen Gewichte meist nicht sehr viel von der Einheit; ein Liter Milch, Blut, Bier, Wein z. B. wird in seinem Gewichte niemals sehr erheblich von dem Gewichte eines Liters Wasser (1 kg) abweichen. Bei wesentlich vom Wasser verschiedenen Flüssigkeiten erreichen dagegen die specifischen Gewichte ganz andere Werte.

Wenn wir uns zum Beispiel vier Gefäfse von genau demselben Rauminhalte machen lassen, welche genau 100 g Wasser fassen, und wir füllen das eine derselben mit Wasser, ein anderes mit Weingeist, ein drittes mit Vitriolöl und das vierte mit Quecksilber, so haben wir nun gleiche Volumina dieser verschiedenen Flüssigkeiten. Bestimmen wir ihr Gewicht, so finden wir, dafs das Wasser 100 g wiegt, der Weingeist aber nur 80, das Vitriolöl 185 und das Quecksilber 1350 g. Die Zahlen 100, 80, 185, 1350 drücken also die Gewichte gleicher Volumina Wasser, Weingeist, Vitriolöl und Quecksilber aus, und das Verhältnis dieser Zahlen wird sich nicht ändern, wenn von den vier gleichen Gefäfsen jedes nur 1 g Wasser fafst. Es wird dann der Weingeist 0,8 g, das Vitriolöl 1,85 g und das Quecksilber 13,5 g wiegen. Mögen die gleichen Volumina betragen, was sie wollen, stets wird der Weingeist um $^2/_{10}$ leichter sein als das Wasser, das Quecksilber aber 13,5 mal und das Vitriolöl $^{185}/_{100}$ mal schwerer.

Dichte und Volumgewicht.

Unter Dichte der Körper verstehen wir das Verhältnis ihres Gewichtes zu ihrem Volumen. Ein Körper besitzt eine um so gröfsere Dichtigkeit, je schwerer ein gewisses Volumen desselben ist. Ein Volumen Gold ist schwerer als ein gleiches Volumen Wasser; Gold ist also dichter als Wasser, oder, was dasselbe sagt, Gold ist schwerer als Wasser. Die Begriffe von Dichte, specifischem Gewicht und Volumgewicht fallen sonach praktisch zusammen.

Für die Volumgewichte aller starren und flüssigen Körper wird das Wasser als Einheit angenommen.

Man ist übereingekommen, für alle starren und flüssigen Körper das Wasser = 1 zu setzen und anzugeben, wieviel mal schwerer oder leichter alle übrigen starren oder flüssigen Körper sind, wenn ein ihnen gleiches Volumen Wasser 1 wiegt. Wenn wir sonach sagen, das Volumgewicht des Quecksilbers sei 13,5, so heifst das, das

Quecksilber sei 13½ mal schwerer als ein ihm gleiches Volumen Wasser; wenn wir ferner sagen, das Volumgewicht des Goldes sei = 19,5, so heifst das, das Gold sei 19½ mal schwerer als Wasser.

Gehaltsbestimmung wässeriger Lösungen durch das specifische Gewicht.

Die meisten wässerigen Lösungen sind etwas schwerer als reines Wasser, z. B. alle Salzlösungen, Säuren und Laugen. Einige dagegen sind leichter als reines Wasser, z. B. wässeriger Spiritus (Weingeist) und Salmiakgeist (Ammoniak). Bei allen diesen Flüssigkeiten kann man den Gehalt an den wertvollen Bestandteilen durch das specifische Gewicht bestimmen, welches sich um so mehr von 1 unterscheidet, je stärker die Lösungen sind.

Das Volumgewicht der Körper ist aufserordentlich verschieden, und namentlich das der Gase aufserordentlich gering, d. h. die Gase sind sehr leichte Körper. Nachstehende Zusammenstellung macht dies anschaulich.

Es wiegt ein Kubikcentimeter:

Osmium	22,40	g
Platin	21,48	„
Gold	19,32	„
Quecksilber (flüssig)	13,60	„
Blei	11,37	„
Eisen	7,86	„
Aluminium	2,60	„
Felsgesteine, mittlere Dichte	2,25	„
Chloroform	1,53	„
Wasser	1,00	„
Kalium	0,87	„
Alkohol	0,79	„
Äthyläther	0,73	„
Pental (flüssig)	0,68	„
Osmiumsäuredampf (bei 100°)	8,4	mg
Phosphorfluorid, gasförmig	5,64	„
Quecksilber, dampfförmig (bei 400°)	3,63	„
Kohlendioxyd	1,97	„
Luft	1,29	„
Sumpfgas (Methan)	0,717	„
Wasserdampf (bei 100°)	0,590	„
Wasserstoff	0,090	„

Für die Volumgewichte aller Gase wird zweckmäfsig der Wasserstoff als Einheit angenommen.

Wasserstoff ist also 238000 mal leichter als Platin und 14½ mal leichter als atmosphärische Luft. Es leuchtet ein, dafs bei dem geringen Volumgewichte der Gase, wenn wir das Wasser = 1 setzen, die für die Volumgewichte derselben sich ergebenden Zahlen ungemein kleinwertige Brüche darstellen würden, ebenso unbequem auszusprechen als zu schreiben.

Aus diesem Grunde hat man sich dahin geeinigt, das Wasser als Einheit nur für starre und tropfbarflüssige Körper gelten zu lassen, für die Gase aber als Einheit selbst wieder ein Gas zu wählen. Früher war die konventionelle Einheit die atmosphärische Luft. Wir sagten sonach nicht, das Volumgewicht des Wasserstoffs sei 0,000 09 (indem wir es mit dem des Wassers verglichen), sondern wir sagten, das Volumgewicht des Wasserstoffs sei = 0,07, d. h. wenn ein

bestimmtes Volumen atmosphärischer Luft 1 g wiegt, so wiegt ein gleich grofses Volumen Wasserstoff nur 0,07 g. Und wenn wir sagten, das Volumgewicht des Kohlensäuregases sei 1,529, so meinten wir damit, es sei um die Hälfte und etwas darüber schwerer als atmosphärische Luft. Es ist aber sehr viel zweckmäfsiger, als Einheit für die Volumgewichte der Gase den Wasserstoff zu wählen.

Da wir bereits wissen (S. 9), dafs ein Liter Wasserstoffgas bei 0° und 760 mm Barometerstand ein Krith oder 0,09 g wiegt, so genügt es, das Gewicht eines Liters der zu untersuchenden Gase in Krithen anzugeben, um ihr specifisches Gewicht auszudrücken. Hat man von einem Gase das Gewicht eines Liters dagegen in Grammen festgestellt, so erhält man sein specifisches Gewicht, indem man die erhaltene Zahl durch 0,09 dividirt. Man erhält dann das Ergebnis, dafs z. B. das Grubengas etwa achtmal, der Wasserdampf neunmal[1]), das Sauerstoffgas sechzehnmal und das Chlorgas fünfunddreifsigmal so schwer sind als das Wasserstoffgas.

Das Volumgewicht der Körper ist abhängig von der Temperatur.

Durch die Wärme werden alle Körper ausgedehnt, d. h. der Raum, den sie erfüllen: ihr Volumen, wird gröfser, weil sich ihre Moleküle von einander entfernen. Dabei verändert sich aber ihr absolutes Gewicht nicht, d. h. sie werden dadurch weder schwerer noch leichter an und für sich, wohl aber bezieht sich dieses Gewicht dann auf ein verschiedenes Volumen.

1 g Wasser nimmt bei $+4^0$ einen Raum von 1 ccm ein, bei $+20^0$ aber einen Raum von 1,00176 ccm. 1 ccm Wasser also von $+4^0$ wiegt 1 g, und 1,00176 ccm Wasser von $+20^0$ ebenfalls 1 g; 1 ccm Wasser von $+20^0$ mufs sonach weniger wiegen als 1 g und zwar in dem Verhältnisse von

$$1{,}00176 : 1{,}00000 = 1 : x; \qquad x = 0{,}99824.$$

1 ccm Wasser von $+20^0$ wird sonach nur 0,99824 g wiegen. Das Volumgewicht des Wassers bei $+20^0$ ist demnach 0,99824.

Das Volumgewicht der Körper verhält sich ihrer durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Volumenvermehrung umgekehrt proportional. Je höher die Temperatur des Körpers, desto geringer ist sein Volumgewicht, und je niedriger die Temperatur, desto höher sein Volumgewicht. Man kann daher aus der Volumenvermehrung das dieser Temperatur entsprechende Volumgewicht, umgekehrt aber auch aus der Verminderung des Volumgewichtes den Betrag der Ausdehnung, die Volumenvermehrung der Körper, berechnen. Speciell bei den Gasen wurde von Gay-Lussac eine sehr einfache Beziehung aufgefunden: das Volumen eines und desselben Gasquantums ist der absoluten Temperatur (vergl. unten) direkt proportional.

Nach dem Vorhergehenden bedarf es keiner weiteren Erläuterung, dafs bei Volumgewichtsbestimmungen stets auf die Temperatur Rück-

[1]) Bei gleicher Temperatur. — Wasserdampf von 100° ist nur etwa sechsmal so schwer als Wasserstoff von 0°; vergl. die Tabelle auf S. 12.

Das Volumgewicht der Gase ist auch abhängig von dem Drucke, unter welchem sie sich befinden.

sicht zu nehmen ist. Da ferner das Volumen der Gase nicht nur von der Temperatur, sondern auch von dem Drucke abhängig ist, unter dem sie sich befinden, so ist bei Volumgewichtsbestimmungen von Gasen stets auch der auf ihnen lastende Druck, namentlich der Luftdruck, zu berücksichtigen. Boyle fand das Volumgewicht eines Gasquantums direkt proportional dem Drucke, unter dem das Gas steht.

Methoden zur Ermittelung des specifischen Gewichtes.

Methoden zur Ermittelung des Volumgewichtes von Flüssigkeiten.

Bei der Wichtigkeit, welche die Bestimmung des Volumgewichtes für die Charakterisirung verschiedener Körper besitzt, ist eine grofse Zahl von Methoden für diesen Zweck ersonnen worden. Am leichtesten gestaltet sich praktisch die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, die mit dem Pyknometer, mit dem Aräometer oder mit der Mohrschen Wage ausgeführt zu werden pflegt.

Bei der ersten Methode wägt man ein Glasgefäfs zunächst in leerem Zustande genau, füllt es dann mit Wasser und wägt wieder. Zieht man von dem Gewichte des mit Wasser gefüllten Gefäfses das des leeren Gefäfses ab, so hat man das Gewicht des Wassers. Hierauf füllt man das Gefäfs mit der Flüssigkeit, deren Volumgewicht zu bestimmen ist, und wägt abermals. Zieht man von dem gefundenen Gewichte das des Gefäfses für sich ab, so hat man das Gewicht eines Volumens der Flüssigkeit, welches dem des Wassers gleich ist. Man hat die absoluten Gewichte gleicher Volumina des Wassers und der fraglichen Flüssigkeit. Dividirt man daher mit dem gefundenen Gewichte des Wassers in das der Flüssigkeit, so erhält man als Quotienten das Volumgewicht der letzteren, d. h. die Verhältniszahl, welche anzeigt, wieviel mal die Flüssigkeit schwerer oder aber (das Zahlenverhältnis umgekehrt gedacht) leichter ist als Wasser, letzteres natürlich gleich 1 gesetzt.

Gesetzt, wir wollten z. B. das Volumgewicht der konzentrirten Schwefelsäure ermitteln:

Das leere Glasgefäfs wiegt	56,916	g
Das Glasgefäfs mit Wasser	84,066	„
Sonach wiegt das Wasser 84,066 — 56,916 =	27,150	g
Das Glasgefäfs mit Schwefelsäure wiegt . .	107,142	„
Das Glasgefäfs allein	56,916	„
Sonach wiegt die Schwefelsäure	50,226	g

Die Zahlen 27,150 und 50,226 stellen sonach die respektiven Gewichte gleicher Volumina Wasser und Schwefelsäure dar. Setzen wir nun Wasser gleich 1, so haben wir die Proportion:

$$27{,}150 : 50{,}226 = 1 : x,$$

oder, was dasselbe ist, wir dividiren 50,226 durch 27,150:

$$\frac{50{,}226}{27{,}150} = 1{,}85 \text{ Volumgewicht der Schwefelsäure.}$$

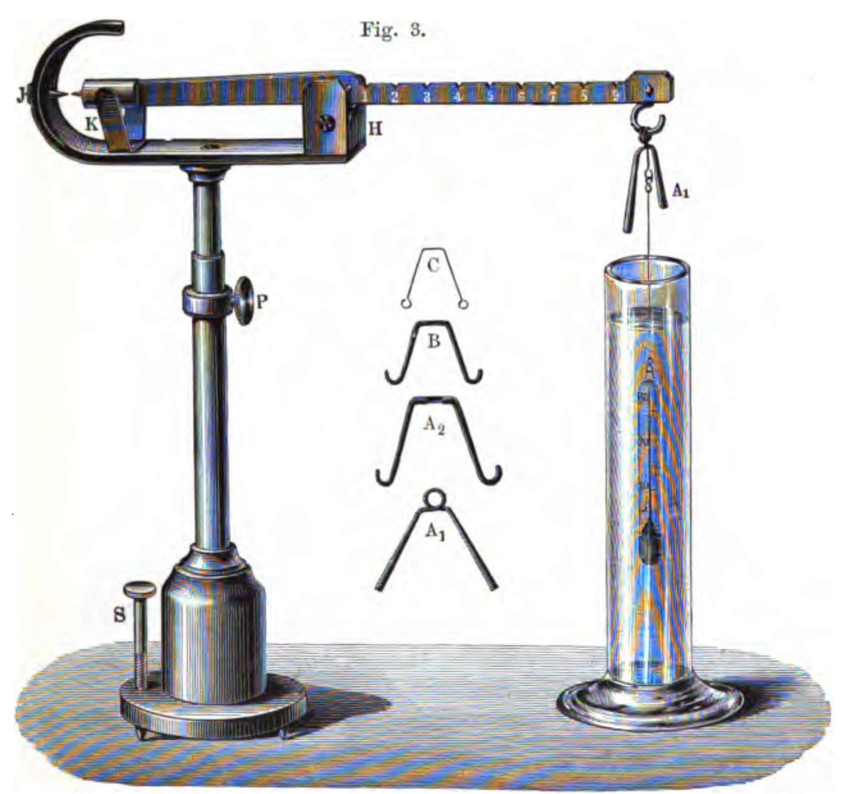
Die Glasgefäfse, die man zu dergleichen Bestimmungen anwendet, sind Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel, der zweckmäfsig eine kapillare Durchbohrung besitzt (Pyknometer).

Aräometer.

Eine andere Methode zur Bestimmung des Volumgewichtes von Flüssigkeiten ist die aräometrische. Sie beruht auf der Anwendung von Instrumenten, welche man Aräometer oder Senkwagen nennt. Die Aräometer

sind aus sehr dünnem Glase gefertigte, inwendig hohle Instrumente, an welchen drei Teile unterschieden werden können: der unterste, kugelförmig ausgeblasene Teil, welcher auch die Kugel heifst und mit Bleischrot oder Quecksilber gefüllt ist; ferner ein gewöhnlich cylindrischer, zuweilen aber birnförmig erweiterter Teil, auf die Kugel folgend und der Körper genannt; endlich der Hals des Instrumentes, eine engere, oben verschlossene

Fig. 3.



Mohr-Westphalsche Wage.

Glasröhre, in welcher eine Skala angebracht ist. Mittels dieser Instrumente bestimmt man das Volumgewicht von Flüssigkeiten, indem man ermittelt, wie tief das Aräometer in die Flüssigkeit einsinkt. Je tiefer es einsinkt, desto geringer ist das Volumgewicht der Flüssigkeit, und je weniger es einsinkt, desto höher ist das Volumgewicht.

Die Aräometer sind entweder mit sogenannten empirischen Skalen versehen, auf denen sich die verschiedenen Volumgewichte durch empirisch angenommene Grade angezeigt finden (Baumé, Beck, Cartier), welche bestimmten, in Tabellen angezeigten Volumgewichten entsprechen, oder sie sind rationelle Skalen, solche, auf welchen sich gleich die Volumgewichte selbst aufgetragen finden.

Wegen der Schnelligkeit, mit der man die Resultate erhält, hat die aräometrische Methode in der chemischen, pharmaceutischen und technischen Praxis ausgedehnte Anwendung gefunden; sie liefert aber keine so genauen

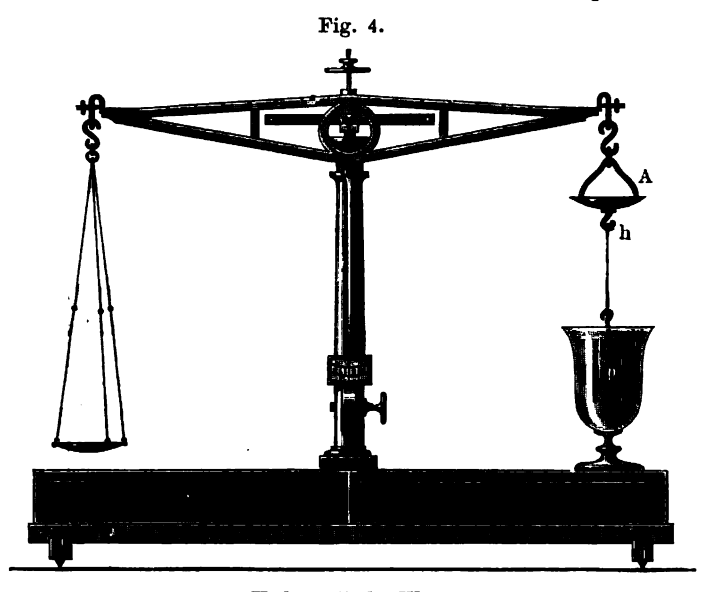
Resultate wie die vorher beschriebene Methode und erfordert auch erheblich mehr Flüssigkeit.

Endlich kann das specifische Gewicht von Flüssigkeiten mit der Mohr-Westphalschen Wage (Fig. 3, a. v. S.) sehr schnell und genau bestimmt werden, indem man die Gewichtsabnahme eines Senkkörpers in der zu untersuchenden Flüssigkeit feststellt, dessen Volumen bekannt ist. Ist z. B. das Volumen des Senkkörpers 1 ccm, so giebt die Gewichtsabnahme in Grammen direkt das specifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit.

Princip des Archimedes.

Das Volumgewicht starrer Körper hat bereits Archimedes aus dem Gewichtsverlust oder Auftrieb bestimmt, welchen die Körper beim Ein-

Fig. 4.



Hydrostatische Wage.

tauchen in eine Flüssigkeit erleiden; einen direkteren Weg schlug der arabische Gelehrte Al Birûni ein, indem er den gewogenen Körper in ein mit Wasser vollkommen gefülltes Gefäfs versenkte und das Gewicht des ausfliefsenden Wassers bestimmte.

Hydrostatische Wage.

Auf dem Princip des Archimedes beruht die hydrostatische Wage (Fig. 4).

Die hydrostatische Wage ist eine gewöhnliche feinziehende Wage, deren eine Wagschale sehr kurz aufgehängt und auf der unteren Fläche mit einem Häkchen versehen ist. Bei der Anwendung dieser Wage hängt man den zu bestimmenden Körper mittels eines Pferdehaares (oder bei feineren Untersuchungen mittels eines Frauenhaares) an das Häkchen der kurzen Wagschale und wägt in der Luft. Hierauf bringt man mittels einer passenden Vorrichtung unter den aufgehängten Körper ein Gefäfs mit Wasser derart, dafs der Körper frei im Wasser hängt, und wägt abermals. Er wird nun weniger wiegen, und zwar um so viel, als ein ihm gleiches Volumen Wasser schwer ist. Der Gewichtsverlust ist daher das Gewicht eines ihm gleichen Volumens Wasser. Man dividirt mit diesem Gewichtsverluste in das Gewicht des an der Luft gewogenen Körpers. Der Quotient ist sein Volumgewicht.

Körper, die leichter sind als Wasser und daher auf demselben schwimmen, bringt man, nachdem sie an der Luft gewogen sind, mittels eines angehängten Metalles unter Wasser und zieht dann das Gewicht des Metalles mit in Rechnung. Man bestimmt zuerst den Gewichtsverlust, welchen das Metall allein beim Wägen unter Wasser erleidet, und zieht diesen von dem Verluste, welchen Metall und Körper zusammen erleiden, ab.

Ermittelung des Volumgewichtes starrer Körper mit dem Pyknometer.

Das Volumgewicht starrer Körper kann aber auch, in naher Anlehnung an das Verfahren von Al Birûni, mittels des Pyknometers bestimmt werden, wie aus folgendem Beispiel erhellt.

Goldkörner, an der Luft gewogen, wiegen . . .	9,700 g
Das Fläschchen mit Wasser gefüllt wiegt . . .	84,066 „
Summe	93,766 g
Das Fläschchen mit Wasser gefüllt und den Goldkörnern darin wiegt	93,263 g

Die Differenz dieser beiden Zahlen:

$$93{,}766 - 93{,}266 = 0{,}503 \text{ g}$$

giebt uns das Gewicht des durch die Goldkörner verdrängten Wassers, und aus der Proportion

$$0{,}503 : 9{,}700 = 1 : x$$

erfahren wir das Volumgewicht des Goldes:

$$x = 19{,}3.$$

Diese Methode gründet sich sonach auf die Thatsache, dafs ein starrer Körper, in ein mit Wasser vollkommen gefülltes Gefäfs gebracht, ein dem seinigen gleiches Volumen Wasser verdrängt.

Sind die starren Körper, deren Volumgewichte man auf diese Weise bestimmen will, in Wasser löslich, so wägt man sie unter einer Flüssigkeit, in der sie nicht löslich sind, in der sie auch sonst nicht verändert werden, und deren Volumgewicht man kennt.

Ermittelung des Volumgewichtes von Gasen.

Die Bestimmung des Volumgewichtes gasförmiger Körper ist eine Operation, welche bei ihrer Ausführung grofse Genauigkeit erfordert und im wesentlichen darin besteht, dafs mit der genauesten Berücksichtigung der Temperatur- und Druckverhältnisse und aller sonst nötigen Korrekturen ein passendes Gefäfs, dessen Rauminhalt genau bekannt ist, zuerst luftleer, dann mit dem trockenen Gase gefüllt gewogen wird.

Indirekt hat man auch die Dichte vieler Körper berechnen können, welche sich teils wegen ihrer gewaltigen Gröfse und räumlichen Entfernung, teils wegen ihrer ausnehmenden Kleinheit, teils aus anderen Gründen der direkten Messung entziehen. So ist z. B. der Wasserdampf im unverdünnten Zustande bei Atmosphärendruck nur oberhalb 100° beständig, aber man kann doch berechnen, welchen Raum er einnehmen würde, wenn er auch bei 0° noch luftförmig wäre, und die so erhaltene hypothetische Zahl hat auch einen direkten praktischen Wert, da sie uns angiebt, um wieviel trockene Luft an Volumen zunimmt, wenn wir ein bestimmtes Gewicht Wasserdampf darin auflösen. Ferner zwingen uns z. B., wie später gezeigt wird, die Thatsachen zu der Annahme, dafs alle Körper aus durch leere Räume getrennten Teilchen bestehen. Diese Teilchen (Moleküle) müfsten natürlich, wenn man die leeren Räume beseitigen und sie somit in kompakten Massen herstellen könnte, ein viel höheres specifisches Gewicht zeigen (Berzelius). Auch

diese Dichte der Moleküle läfst sich unter gewissen Annahmen annähernd berechnen, wobei sich zeigt, dafs die Räume, durch welche diese Teilchen von einander getrennt sind, ziemlich grofs erscheinen gegenüber dem Volumen der Moleküle selbst. Aber auch bei den Molekülen haben wir uns keine gleichförmige Raumerfüllung zu denken; bei chemischen Prozessen rechnen wir mit Teilstücken der Moleküle, mit Atomen (S. 58), welche aufserordentlich hohe Dichte besitzen müssen.

Einige specifische Gewichte, die der direkten Bestimmung nicht zugänglich sind.

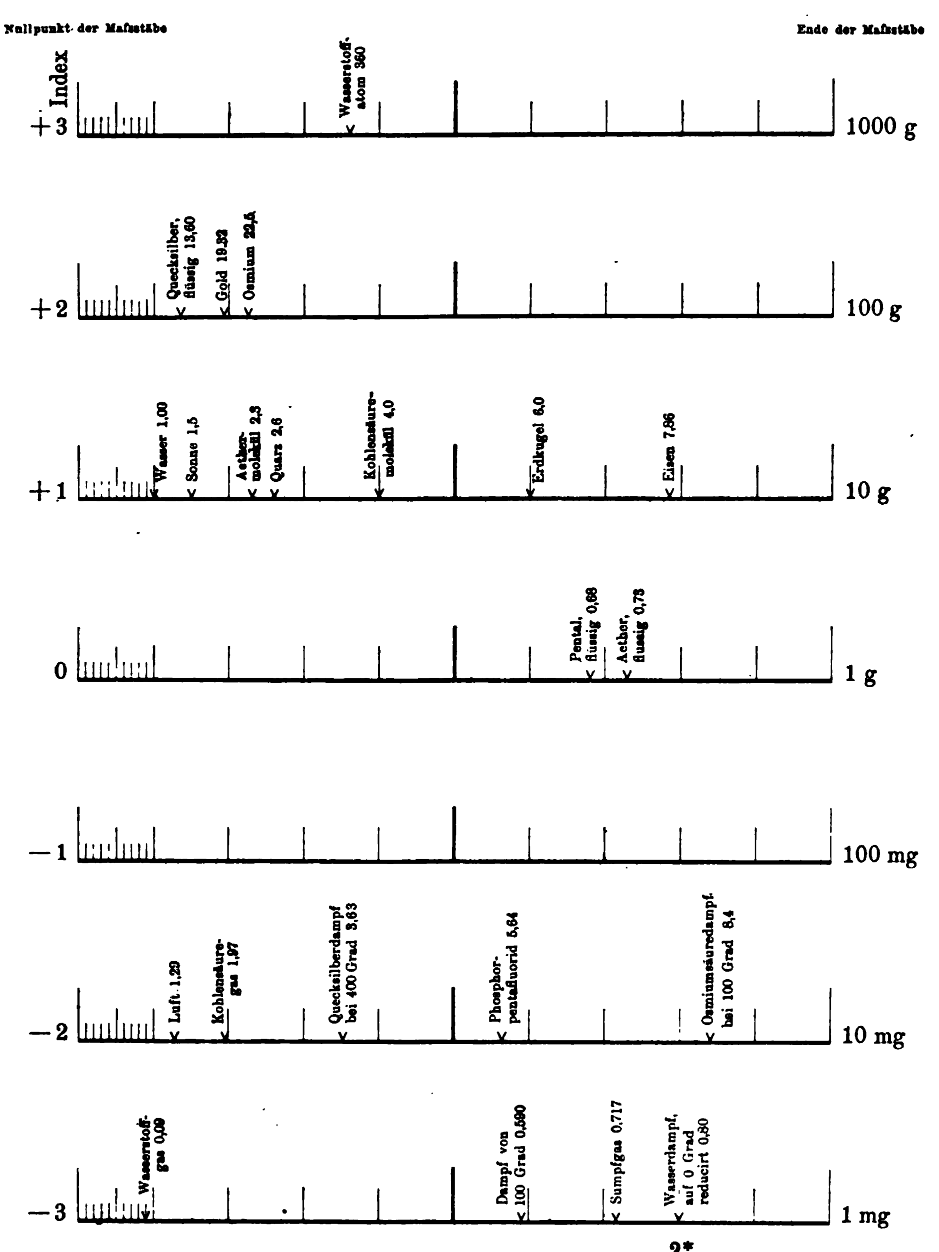
Wasserstoffatom	360
Erdkugel (mittlere Dichte)	6
Kohlensäuremolekül	4,0
Zinnchlorid bei —273°	3,0
Molekül des Äthyläthers	2,3
Sonne (mittlere Dichte)	1,5
Osmiumsäuredampf bei 0°	0,0114
Quecksilberdampf bei 0°	0,0089
Wasserdampf bei 0°	0,0008.

Auf S. 19 sind eine Anzahl von specifischen Gewichten, sowohl direkt bestimmbare als auch nur aus der Rechnung erschlossene, zu einer Tabelle vereinigt. Um diese aufserordentlich verschiedenen Werte von den kleinsten bis zu den gröfsten dem Verständnis näher zu rücken, haben wir uns einer graphischen Darstellung bedient, die uns künftig auch noch öfters bei anderen Gelegenheiten von Nutzen sein wird (vergl. Beilage II, Gröfsenordnungen der in der Natur vorkommenden Entfernungen und Geschwindigkeiten). Wir reihen die specifischen Gewichte in verschiedene Gröfsenordnungen ein und tragen sie dementsprechend auf den folgenden Mafsstäben ab, welche links ihren Nullpunkt haben. Die Entfernungen von diesem Nullpunkte verhalten sich wie die specifischen Gewichte und geben je das Gewicht eines Kubikcentimeters der betreffenden Substanz nach dem Grammgewichtssysteme an, jedoch so, dafs nur auf dem mit dem Index 0 versehenen Mafsstabe die Länge des ganzen Mafsstabes 1 g entspricht, auf den nächst höheren dem zehnfachen und hundertfachen, auf dem obersten Mafsstabe dem tausendfachen Betrage (1000 g). Ganz entsprechend bedeutet die gesamte Länge des Mafsstabes mit dem Index — 1 nur 0,1 g, die des Mafsstabes mit dem Index — 2 0,01 g u. s. w. fort.

Die drei Gröfsenordnungen mit dem Index 0 bis 2 umfassen die festen und flüssigen Stoffe, die beiden untersten die Gase und Dämpfe. Aus der Zusammenstellung ergiebt sich, dafs der dichteste uns bekannte Stoff (Osmium) den dünnsten wägbaren Stoff (Wasserstoffgas) an Masse um fast sechs Gröfsenordnungen übertrifft, dafs aber zwischen dem dichtesten Gase (Phosphorfluorid) oder den dichtesten Dämpfen (z. B. Osmiumsäuredampf) einerseits und den specifisch leichtesten Flüssigkeiten (Pental, Äther) eine Differenz von nahezu zwei Gröfsenordnungen besteht. Wenn wir der Rechnung trauen wollen, aus welcher das specifische Gewicht des Wasserstoffatoms zu 360 erschlossen ist, so wäre die Dichte der kleinsten Teilchen dieses leichtesten Gases noch um das Fünfzehnfache gröfser als die des schwersten Metalles.

Graphische Darstellung der specifischen Gewichte in Gröſsenordnungen.

Gewichte eines Kubikcentimeters in Grammen.



Die drei Aggregatzustände.

Aggregatzustände.

Alle Körper sind entweder starr, tropfbar flüssig oder luftförmig. Diese drei Zustände, welche die Körper zeigen, nennen wir Aggregatzustände.

Alle starren Körper haben eine selbständige Gestalt, die sie vermöge des Zusammenhanges (Kohäsion) ihrer kleinsten Teilchen (Moleküle) auch dann beibehalten, wenn eine äufsere Kraft von nicht zu grofsem Betrage, z. B. die Schwerkraft der Erde, sie zu deformiren bestrebt ist.

Feste Körper haben eine selbständige Gestalt, Flüssigkeiten ein vom äufseren Druck fast unabhängiges Volumen.

Die flüssigen Körper haben nicht mehr in diesem Sinne eine selbständige Gestalt; die Schwerkraft der Erde reicht vollkommen dazu aus, ihre kleinsten Teilchen gegen einander zu verschieben, so dafs die Gestalt einer Flüssigkeit von der Form des Gefäfses abhängig wird, in welchem sie sich befindet. Gleichwohl fehlt es den flüssigen Körpern keineswegs an dem inneren Zusammenhange ihrer Teile, wie wir daraus ersehen, dass frei schwebende Flüssigkeitsmengen Kugelgestalt annehmen (Phänomen der Tropfenbildung). Dafs ganz gewaltige Kohäsionskräfte die Teile der Flüssigkeiten zusammenhalten, oder dafs im Innern der Flüssigkeiten ein sehr starker Binnendruck herrscht, zeigt sich ferner darin, dafs die Flüssigkeiten (ebenso wie die festen Körper) einen ganz bestimmten Raum (Volumen) einnehmen, der von dem Aufsendrucke fast vollständig unabhängig ist. Hinsichtlich ihres Verhaltens ist also eine Flüssigkeit vergleichbar mit einem in einem Kautschukballon eingeschlossenen Gase oder mit einer Seifenblase. Ebenso wie die Membran, in welcher eine Luftart eingeschlossen ist, Spannung zeigt, so mufs auch an der Grenze jeder Flüssigkeit eine Oberflächenspannung angenommen werden, welche dem Binnendruck das Gleichgewicht hält. Diese Oberflächenspannung bewirkt z. B., dass ein frei schwebender Flüssigkeitstropfen ebenso Kugelgestalt annimmt wie ein prall gespannter Gasballon, und dafs Flüssigkeitslamellen (Häutchen aus Seifenlösung), zwischen beliebig geformten Drähten aufgespannt, immer Minimumflächen bilden.

Binnendruck in Flüssigkeiten.

Oberflächenspannung.

Die innere Anziehung der kleinsten Teilchen, welche den Binnendruck und die Oberflächenspannung erzeugt und die Flüssigkeit verhindert, jeden beliebigen Raum auszufüllen, ist offenbar eine sehr starke. Man hat z. B. berechnet, dafs der Binnendruck beim Äthyläther gegen 1300 Atmosphären beträgt.

Gase erfüllen jeden Raum, in dem sie sich ausbreiten können.

Die luftförmigen Körper haben dagegen kein bestimmtes Volumen, sie nehmen jeden beliebigen Raum ein, welchen wir ihnen zur Verfügung stellen, und füllen ihn gleichmäfsig aus.

Wenn wir Wasser, welches eine Flasche von gewisser Gröfse anfüllt, in eine Flasche geben, welche noch einmal so grofs ist, so wird das Wasser diese Flasche nur zur Hälfte füllen, und wenn wir die gröfsere Flasche mit

Wasser füllen und nun versuchen, all dieses Wasser in die kleinere zu bringen, etwa durch starken Druck, so wird uns dies auf keine Weise gelingen, denn Flüssigkeiten ebenso wie starre Körper haben bis zu einem gewissen Grade ein bestimmtes Volumen. Wenn wir dagegen einen luftförmigen Körper, der eine Flasche von bestimmter Gröfse erfüllt, in eine doppelt so grofse Flasche bringen, so füllt er auch diese aus, indem er sich um so vieles ausdehnt, als das Mehr der Kapacität der Flasche beträgt, und wenn wir luftförmige Körper einem starken Drucke aussetzen, so können wir sie auf $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_{10}$ ihres früheren Volumens zusammenpressen, wir können dadurch auch ein Gas, welches eine grofse Flasche anfüllt, ohne Schwierigkeit in eine bei weitem kleinere übertragen.

Der Aggregatzustand der Körper ist abhängig von der Temperatur und dem Drucke, unter dem sie sich befinden.

Verflüssigung, Vergasung.

Durch Erhöhung der Temperatur, durch Erwärmung, werden starre Körper flüssig, flüssige Körper luft- oder gasförmig. Ein starrer Körper, der bei einem gewissen Grade der Erwärmung flüssig wird, kann bei noch stärkerer Erwärmung luftförmig werden.

Das Blei ist bei gewöhnlicher Temperatur starr; wenn wir es bis zu einem gewissen Grade erhitzen, so wird es flüssig, es schmilzt. Aehnlich verhalten sich Kupfer, Eisen, Zinn. Das Silber, ebenfalls ein starrer Körper, ein Metall, bis auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, wird gleichfalls flüssig und schmilzt; wenn wir es aber einer noch stärkeren Hitze aussetzen, wie wir dieselbe durch den elektrischen Strom hervorrufen können, so verwandelt sich das Silber in ein Gas, d. h. es wird luftförmig. Auch der Schwefel gehört zu jenen Körpern, welche bei verschiedenem Grade der Erwärmung flüssig und luftförmig werden. Bei gewöhnlicher Temperatur starr, wird er erwärmt flüssig und dann bei gesteigerter Hitze luftförmig.

Verdichtung, Erstarrung.

Durch Erniedrigung der Temperatur, durch Abkühlung, werden luftförmige Körper flüssig, flüssige starr. Die Abkühlung ist sonach in ihrer Wirkung auf den Aggregatzustand der Körper der Erwärmung direkt entgegengesetzt.

Wenn wir Dampf, d. h. luftförmiges Wasser, abkühlen, so wird es wieder flüssiges Wasser; geht die Abkühlung über eine gewisse Grenze, so wird es starr, es gefriert zu Eis.

Wenn wir Quecksilber, ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall, erhitzen, so verwandelt es sich bei einem gewissen Grade der Erwärmung in luftförmiges Quecksilber. Solange diese Temperatur währt, bleibt es luftförmig; sowie sie aber sinkt, beginnt das luftförmig gewordene Quecksilber wieder den flüssigen Aggregatzustand anzunehmen. Kühlt man das Quecksilber stark ab, so wird es starr.

Die Temperaturen, bei welchen die Körper ihren Aggregatzustand ändern, sind bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden. So wird der Phosphor, ein starrer Körper, schon bei einer Temperatur flüssig, die lange nicht so hoch ist wie diejenige, die siedend heifses Wasser zeigt, während die Temperatur, bei der das Blei flüssig wird, sehr bedeutend höher und jene, bei der das Silber schmilzt, wieder um vieles höher ist als die des schmelzenden Bleies. Die Temperatur, bei der das Quecksilber starr wird, ist viel niedriger als diejenige, bei welcher das Wasser gefriert. Manche Luftarten endlich verwandeln sich schon bei einer Temperatur, welche um wenig niedriger ist als die des schmelzenden Eises, in Flüssigkeiten, während andere dazu eine viel niedrigere Temperatur erfordern.

Schmelzpunkt, Siedepunkt und ähnliche Konstanten.

Die Temperatur, bei welcher ein starrer Körper flüssig wird, nennt man seinen Schmelzpunkt; die, bei welcher flüssige Körper unter der Erscheinung des Siedens gas- oder luftförmig werden, ihren Siedepunkt; die, bei welcher flüssige Körper starr werden, ihren Erstarrungspunkt; die Temperatur, bei welcher luftförmige Körper sich in Flüssigkeiten verwandeln, nennt man ihre Verdichtungstemperatur. Bei genügender Abkühlung verdichten sich alle Gase zu Flüssigkeiten, oder sie gehen gleich in den festen Zustand über.

Der Aggregatzustand der flüssigen und gasförmigen Körper ist aufser der Temperatur auch von dem Drucke abhängig, unter welchem sie sich befinden. Durch sehr starken Druck können wir viele luftförmige Körper zu Flüssigkeiten verdichten, während andererseits Flüssigkeiten, welche unter gewöhnlichem Drucke, d. h. dem Drucke der atmosphärischen Luft, einer gewissen Erwärmung bedürfen, um luftförmig zu werden, im luftverdünnten oder im luftleeren Raume ohne Erwärmung und sehr rasch luftförmig werden.

Wenn wir das Schwefeldioxyd, einen luftförmigen Körper, einem Drucke aussetzen, welcher ungefähr dreimal so grofs ist wie jener der atmosphärischen Luft, sonach annähernd gleich dem Gewichte einer Quecksilbersäule von $0{,}76 \times 3 = 2{,}28$ m Höhe, so verwandelt sich das Schwefeldioxyd in eine Flüssigkeit. Dagegen müssen wir, um die Kohlensäure, einen andern luftförmigen Körper, zu einer Flüssigkeit zu verdichten, einen Druck anwenden, der 36 mal so grofs ist wie jener der atmosphärischen Luft. Man sieht hieraus, dafs der Druck, durch welchen die Verdichtung der Luftarten bewirkt wird, ein sehr verschiedener ist. Das Wasser ist ein bei gewöhnlichen Verhältnissen flüssiger Körper. Wenn wir es bis zu einem gewissen Punkte (bis zu seinem Siedepunkte) erwärmen, so wird es gasförmig. Wenn wir aber Wasser in einen luftleeren Raum bringen, so beginnt das Wasser von selbst ohne alle Erwärmung zu sieden, d. h. sich in klar durchsichtigen Dampf zu verwandeln. Damit im Zusammenhange steht es, dafs der Siedepunkt der Flüssigkeiten sich erniedrigt, wenn der Druck der Luft geringer wird, dafs sonach bei geringerem Luftdrucke, wie derselbe z. B. auf hohen Bergen stattfindet, die Flüssigkeiten bei einer Temperatur zu sieden, d. h. sich in Dampf zu verwandeln beginnen, welche niedriger ist als die, bei welcher sie unter gewöhnlichem Luftdrucke sieden. Es gründet sich hierauf eine Methode der Höhenmessung.

Sind luftförmige Körper entweder durch bedeutende Temperaturerniedrigung oder Druck oder durch beide Momente tropfbarflüssig geworden, so währt dieser Aggregatzustand gewöhnlich nur so lange wie diese Bedingungen; wird der Druck aufgehoben, und macht die Temperaturerniedrigung wieder der gewöhnlichen Temperatur Platz, so kehrt auch der flüssig gewordene Körper wieder in den luftförmigen Aggregatzustand zurück. Dabei wird so viel Wärme gebunden oder, mit anderen Worten, eine solche Kälte erzeugt, dafs der noch übrig gebliebene flüssige Anteil des Körpers zuweilen starr wird oder gefriert. Den Übergang tropfbarflüssiger Körper in den luftförmigen Aggregatzustand nennen wir Verdunstung und die dadurch erzeugte Kälte Verdunstungskälte.

Latente Wärme, Verdunstung, Verdunstungskält

Wenn nämlich starre Körper flüssig und flüssige luft- oder gasförmig werden, so verschwindet dabei stets ein Teil der Wärme für unser Gefühl, er wird latent oder gebunden. Es wird sonach durch eine derartige Veränderung des Aggregatzustandes der Körper eine Temperaturerniedrigung hervorgerufen, die am deutlichsten bei dem Übergange flüssiger Körper in den gasförmigen Zustand beobachtet werden kann und zuweilen so bedeutend ist, daſs keine natürliche klimatische Kälte damit verglichen werden kann, eine Kälte, die viel gröſser ist als diejenige, welche als Maximum in Polargegenden beobachtet wurde.

Wenn wir Äther auf die Hand tröpfeln, so verwandelt sich diese Flüssigkeit sehr rasch in Ätherdampf, d. h. sie wird luftförmig; dabei entsteht auf der Hand das Gefühl intensiver Kälte. Wir können durch beschleunigte Verdunstung des Äthers Wasser mit Leichtigkeit in Eis verwandeln. Stellen wir ein mit Äther zur Hälfte gefülltes Kölbchen auf eine etwas Wasser enthaltende Glasschale, die auf einem schlechten Wärmeleiter steht, und beschleunigen wir die Verdunstung des Äthers in der Weise, daſs wir mittels eines Blasebalges durch denselben einen raschen und starken Luftstrom treiben, so bereift sich das Kölbchen in wenigen Minuten, und sehr bald friert auch das Wasser an die Glasschale an, so daſs man das Kölbchen mit der angefrorenen Schale emporheben kann.

Die sogenannte latente, scheinbar verschwundene Wärme kommt wieder zum Vorschein, wenn ein gasförmiger Körper in den flüssigen oder ein flüssiger in den starren Aggregatzustand übergeht. Sie hat also jedenfalls dazu gedient, den starren Körper flüssig, den flüssigen gasförmig zu machen und in diesem Aggregatzustande zu erhalten; sie hat sich in eine Bewegung umgesetzt, welche dahin strebt, die Moleküle der Körper von einander zu entfernen.

Nicht alle Körper kennen wir in allen drei Aggregatzuständen, und wenn wir auch in demselben Maſse, wie es uns gelingen wird, noch höhere Hitzegrade und noch niedrigere Temperaturen zu erzielen, noch viele Aggregatzustandsänderungen werden hervorrufen können, so ist es doch zweifelhaft, ob wir jemals imstande sein werden, alle Körper in allen drei Aggregatzuständen zu erhalten, da es viele giebt, die hohe Temperaturen nicht ertragen, indem sie sich in der Hitze zersetzen, d. h. in ihrer Natur ändern.

Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, Nichtflüchtigkeit der Körper.

Starre Körper, die flüssig werden können, nennen wir schmelzbar; starre und tropfbarflüssige Körper, die ohne Zersetzung in den luftförmigen Aggregatzustand übergeführt werden können, nennen wir flüchtig; solche, die diese Eigenschaft nicht besitzen, nichtflüchtig.

Gase und Dämpfe.

Gase nennen wir im allgemeinen alle luftförmigen Körper. Bei genauerer Betrachtung haben wir jedoch zwei verschiedene Gruppen von luftförmigen Körpern zu unterscheiden, von denen nur der einen der Name Gas im engeren Sinne zukommt; es sind dies diejenigen luftförmigen Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur durch keinen noch so starken Druck zur Verflüssigung gebracht werden können.

Die zweite Gruppe nennen wir **Dämpfe**. Dieser Name ist besonders gebräuchlich für solche luftförmige Körper, welche nur in der Hitze ihren Aggregatzustand beibehalten, beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur aber in den tropfbarflüssigen oder festen Zustand übergehen. Diejenigen Dämpfe, bei denen zu dieser Verwandlung in eine Flüssigkeit der Atmosphärendruck nicht genügt, nennt man **unvollkommene (koercible)** Gase und bezeichnet dann im Gegensatz hierzu die Gase im engeren Sinne als **vollkommene (permanente)** Gase.

Der Ausdruck „**permanente Gase**" hat sich aus einer mittlerweile als irrig erkannten früheren Anschauung historisch entwickelt. Man glaubte nämlich, dafs es Gase gäbe, welche unter keinen Umständen in den flüssigen Zustand überführbar wären. Neuerdings hat man gelernt, dafs alle Gase verflüssigt werden können, aber nur **unterhalb einer ganz bestimmten Temperatur**, welche als kritische Temperatur bezeichnet wird. Oberhalb dieser bestimmten Temperatur, welche für jedes Gas und für jeden Dampf verschieden ist, bleibt der Körper unter allen Umständen gasförmig, mag der Druck auch bis zu den gröfsten Werten gesteigert werden. Man ermittelt die kritische Temperatur mit hinlänglicher Genauigkeit, wenn man ein Glasrohr, welches den zu untersuchenden Stoff zum Teil in gasförmigem, zum Teil in verflüssigtem Zustande enthält, im zugeschmolzenen Zustande langsam erhitzt, bis unter Nebelbildung die Grenzlinie zwischen Gas und Flüssigkeit (der Meniskus) plötzlich verschwindet. Dieses Verschwinden beruht darauf, dafs das Gas, dessen Dichte durch die Verdunstung der Flüssigkeit ständig zunimmt, schliefslich dasselbe specifische Gewicht erreicht wie die Flüssigkeit, deren Dichte beim Erwärmen infolge der Ausdehnung abnimmt. Der Druck, welcher mindestens notwendig ist, damit das Gas diesen Zustand bei der kritischen Temperatur errreicht, nennt man den **kritischen Druck**. Das specifische Gewicht, welches das Gas bei dem kritischen Druck und bei der kritischen Temperatur besitzt, nennen wir **kritische Dichte**.

Kritische Temperatur.

Die Bestimmung dieser Konstanten stöfst auf praktische Schwierigkeiten. Eine Reihe der bis jetzt ermittelten Werte, welche freilich noch nicht auf äufserste Genauigkeit Anspruch machen können, werden gleichwohl in der nebenstehenden Tabelle zugleich mit den kritischen Temperaturen angegeben, da diese Daten in theoretischer Hinsicht von grofser Bedeutung zu werden scheinen (vergl. S. 33). So kann man z. B. aus dem kritischen Druck ihres Dampfes durch eine einfache Proportion den Dampfdruck einer Flüssigkeit (Tension) für jede andere Temperatur, also auch ihren Siedepunkt, mit leidlicher Annäherung berechnen.

Gase sind also luftförmige Körper, deren kritische Temperatur unter 0° liegt; Äthylen, Kohlendioxyd, Chlor bilden bereits den Übergang zu den Dämpfen und sind, wenn man sie überhaupt noch mit dem Namen von Gasen belegen will, als unvollkommene, leicht verdichtbare Gase von den Gasen im engeren Sinne zu scheiden.

Tabelle einiger kritischer Konstanten von Gasen und Dämpfen.

	Kritische Temperatur in Graden	Kritischer Druck in Atmosphären	Kritische Dichte (Wasser = 1)
Wasserstoff	— 235	20	—
Stickstoff	— 146	35	0,370
Sauerstoff	— 119	51	0,650
Grubengas	— 82	55	—
Äthylen	+ 1,5	44	0,221
Kohlendioxyd	+ 31	73	0,293
Stickoxydul	+ 36	73	0,411
Ammoniak	+ 130	115	—
Chlor	+ 146	93	—
Schwefeldioxyd	+ 155	79	0,553
Alkohol	+ 234	62	0,288
Benzol	+ 292	60	0,354
Wasser	+ 365	200	0,480

Dampf im volkstümlichen Sinne des Wortes.

Besonders mufs noch betont werden, dafs das Wort Dampf in unserer Wissenschaft in einer ganz anderen Bedeutung gebraucht wird als im gewöhnlichen Leben. Im wissenschaftlichen Sinne bedeutet Dampf niemals jenes graue, dem Auge leicht wahrnehmbare Gemisch von luftförmiger und tropfbarflüssiger Materie, aus welchem sich infolge feiner Verteilung die Flüssigkeitströpfchen so überaus langsam zu Boden senken, und welches der Laie als „Dampf“ anzusprechen pflegt. Für uns ist ein Dampf stets ein klar durchsichtiger, meist (wenn er nicht gefärbt ist) unsichtbarer luftförmiger Körper, zwar verdichtbar durch Abkühlung oder stärkeren Druck, aber, solange er sich unverändert im dampfförmigen Zustande befindet, frei von verdichteten, trübenden Bestandteilen.

In diesem Sinne spricht man von Wasserdampf, Schwefeldampf, Joddampf u. s. w., und daher rührt auch der Name Verdampfung für die Überführung flüssiger Körper in Dampf, d. h. in den luftförmigen Aggregatzustand.

Sieden und Verdampfen.

Unter Sieden oder Kochen versteht man gewöhnlich die Verwandlung einer Flüssigkeit in Dampf zunächst durch Erhitzen derselben, wobei die Erscheinungen stattfinden, welche man im gewöhnlichen Leben mit Aufwallen und Siedegeräusch bezeichnet. Wird nämlich eine in einem beliebigen Gefäfse enthaltene Flüssigkeit erhitzt, so wirkt die Wärme zunächst auf die dem Boden des Gefäfses anliegenden Flüssigkeitsteilchen. Steigt nun die Temperatur bis zu jener Höhe, bei welcher sich die Flüssigkeit in Dampf verwandelt, so sind es diese Flüssigkeitsteilchen, welche zuerst in Dampf verwandelt werden. Es lösen sich daher von den Wandungen die Blasen dieses Dampfes ab, steigen durch die Flüssigkeit an die Oberfläche und bedingen auf diese Weise das Aufwallen oder Blasenwerfen; indem sie ferner hier platzen, erzeugen sie das dem Sieden eigentümliche singende Geräusch. Das

Sieden einer Flüssigkeit findet aber immer erst dann statt, wenn die Dämpfe derselben eine Expansivkraft erreicht haben, die dem auf der Flüssigkeit lastenden Drucke (Atmosphärendruck) das Gleichgewicht hält. Man kann daher eine Flüssigkeit auch durch Verminderung des auf ihr lastenden Druckes zum Sieden bringen.

Verdampfungswärme.

Unter Verdampfen verstehen wir die Operation überhaupt, durch welche wir eine Flüssigkeit in Dampf verwandeln, gleichgültig ob diese dabei ins Sieden kommt oder nur langsam verdunstet. Die Verdampfungswärme, d. h. diejenige Wärmemenge, welche man einer Flüssigkeit zuführen mufs, um sie in luftförmigen Dampf von gleicher Temperatur zu verwandeln, ist gleich der Verdunstungskälte (S. 23). Diese Wärmemenge, welche bei der Verdampfung verschwindet, giebt ein Mafs derjenigen Kräfte, welche die kleinsten Teilchen der Flüssigkeit an einander fesseln, und der Arbeit, welche erforderlich ist, um sie von einander zu trennen. Nach dem Vorgange von Stefan berechnet man daher aus den Verdampfungswärmen die Binnendrucke von Flüssigkeiten (S. 20).

Destillation.

Destillation ist diejenige Operation, vermittelst deren wir eine Flüssigkeit in Dampf verwandeln, den Dampf aber wieder durch Abkühlung verdichten, d. h. in den tropfbarflüssigen Aggregatzustand zurückführen. Ihr Zweck ist die Trennung einer Flüssigkeit von einem starren, darin aufgelösten, nicht flüchtigen Körper oder aber von einer nicht oder weniger flüchtigen Flüssigkeit. Wenn wir z. B. ein Stück Zucker in Wasser auflösen, und wir wollen diesen Zucker wieder in seiner ursprünglichen starren Gestalt erhalten, so verdampfen wir die Lösung, wir verjagen das Wasser. Wenn wir dagegen das reine Wasser wieder gewinnen wollen, so destilliren wir die Lösung, d. h. wir verdampfen das Wasser, verdichten aber die Wasserdämpfe durch Abkühlung. Die Apparate, in welchen wir diese Operation vornehmen, heifsen Destillationsapparate. Dieselben bestehen aus drei Teilen: 1. aus einem Gefäfse, in welchem die zu destillirende Flüssigkeit erhitzt, d. h. in Dampf verwandelt wird (Retorte, Kolben, Destillationsblase); 2. aus einer Vorrichtung, in welcher der Dampf durch Abkühlung verdichtet wird (Kühler); 3. aus einem Gefäfse, in welchem die durch Verdichtung der Dämpfe erhaltene Flüssigkeit aufgesammelt wird (Vorlage).

Sublimation.

Sublimation ist die Überführung eines flüchtigen starren Körpers in Dampf und die Verdichtung des Dampfes durch Abkühlung zu dem ursprünglichen starren Körper. Wir nehmen diese Operation vor, wenn wir einen flüchtigen starren Körper von einem nichtflüchtigen trennen wollen. Der käufliche Indigo z. B. ist ein Gemenge von einem flüchtigen Körper und gewissen nichtflüchtigen Verunreinigungen. Wenn wir den Indigo sublimiren, so erhält man im Sublimat den reinen Indigo, während die nichtflüchtigen Verunreinigungen zurückbleiben.

Trocknen.

Wenn starren Körpern Flüssigkeiten in variabler Menge mechanisch anhängen, so nennen wir sie feucht. Die Feuchtigkeit der starren Körper beruht in den bei weitem gewöhnlichsten Fällen auf einem mechanisch zurückgehaltenen Wassergehalte. Das Wasser aber ist eine Flüssigkeit,

welche durch Wärme vollkommen luftförmig wird. Wenn wir daher feuchte nichtflüchtige oder doch bei der Temperatur des kochenden Wassers nicht flüchtige Körper in einen Raum bringen, der die Temperatur des kochenden Wassers hat, so geht ihr Wassergehalt als Wasserdampf fort, und sie werden wasserfrei. Diese Operation ist das Trocknen.

Veränderung der Körper durch die Wärme. Temperaturmessung.

Die Wärme als Bewegung der kleinsten Teilchen.

Die kleinsten Teile (Moleküle) aller Körper, gleichviel ob sie sich im festen, flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustande befinden, sind in Bewegung. Diese feine Art der Bewegung wird von uns als Wärme empfunden. Bringen wir zwei verschiedene Körper mit einander in Berührung, oder lassen wir sie einige Zeit in demselben Raume verweilen, so teilt sich die Wärmebewegung des einen Körpers dem andern mit, der eine Körper wird im allgemeinen kälter, der andere wärmer, als er vor Anstellung der Versuche war. Nach welchen eigentümlichen Gesetzen dieser Wärmeaustausch stattfindet, werden wir an der Hand eingehender Kenntnis der chemischen Natur der Körper später ermitteln können; hier genügt es zu betonen, dafs durch diesen Austausch sich nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Körpern und ihrer Umgebung herstellt. Wir sagen dann, beide Körper besitzen die gleiche Temperatur. Die Temperatur eines Körpers läfst sich verhältnismäfsig leicht und schnell feststellen; schwerer die in einem Körper von bestimmter Temperatur vorhandene Wärmemenge. Dem ersten Zwecke dient das Thermometer (S. 28), dem zweiten das Kalorimeter (S. 66).

Ausdehnung und Zusammenziehung der Körper.

Durch Erwärmung entfernen sich die Moleküle der Körper von einander, und letztere vergröfsern dadurch ihr Volumen, sie dehnen sich aus. Ausdehnung der Körper ist die allgemeinste Wirkung ihrer Erwärmung, gleichviel ob sie starr, tropfbarflüssig oder gasförmig sind.

Temperaturerniedrigung dagegen nähert die kleinsten Teilchen oder Moleküle einander, sie vermindert daher das Volumen. Durch Kälte ziehen sich die Körper auf ein geringeres Volumen zusammen, gleichgültig ob sie starr, flüssig oder gasförmig sind. Durch Erwärmung ausgedehnte Körper ziehen sich beim Erkalten auf ihr ursprüngliches Volumen wieder zusammen.

Starre Körper dehnen sich durch Erwärmung weniger aus als flüssige, gasförmige aber noch viel beträchtlicher als flüssige.

Die Ausdehnung ferner, welche starre und tropfbarflüssige Körper erleiden, ist bei den verschiedenen starren und flüssigen Körpern eine verschiedene bei gleichen Temperaturen, während sich alle Gase für gleiche Temperaturen gleich stark ausdehnen.

Wenn man z. B. eine Stange Blei von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des kochenden Wassers erwärmt, so wird sie auf je

351 Mafsteile (Centimeter, Millimeter etc.) um 1 Mafsteil länger; wird eine Goldstange ebenso erwärmt, so wird sie erst auf je 682 Mafsteile um 1 Mafsteil länger. Man sieht aus diesem Beispiele zugleich, dafs die Ausdehnung der starren Körper im ganzen eine ziemlich geringe ist. Auch bei den Flüssigkeiten dehnen sich einige viel beträchtlicher aus als andere. Erwärmt man z. B. Weingeist, Wasser und Quecksilber von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des kochenden Wassers, so werden 9 Mafse Weingeist zu 10 Mafsen, 22,7 Mafse Wasser zu 23,7 Mafsen, und 55,5 Mafse Quecksilber werden zu 56,5 Mafsen. Weingeist dehnt sich also sechsmal stärker aus als Quecksilber. Wenn wir dagegen 1 Mafsteil eines beliebigen Gases von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu jener des kochenden Wassers erwärmen, so wird dieser Mafsteil zu 1,3665 Mafsteilen. Der Ausdehnungskoefficient für alle Gase ist daher gleich und beträgt für je einen Temperaturgrad 0,003665.

Erscheinungen, welche auf der Ausdehnung der Körper beruhen.

Auf den Gesetzen der Ausdehnung und Zusammenziehung der Körper beruhen zahlreiche Erscheinungen des gewöhnlichen Lebens, so die Verstimmung der Saiteninstrumente bei Temperaturwechsel; das Vorgehen der Uhren, welche metallene Pendel haben, im Winter und ihr Nachgehen im Sommer; das Springen der Glas- und Porzellangefäfse, wenn man, ohne sie vorher anzuwärmen, heifses Wasser oder heifse Flüssigkeiten überhaupt hineingiefst, und andere Thatsachen mehr. Auf den Gesetzen der Ausdehnung der Körper durch die Wärme und ihrer Zusammenziehung durch die Kälte beruht das Thermometer, und der am häufigsten angewandte Körper, durch dessen Volumveränderungen man die Temperatur mifst, ist das Quecksilber.

Das Thermometer.

Man wendet das Quecksilber vorzugsweise deshalb an, weil starre Körper sich zu wenig ausdehnen, um sehr geringe Temperaturdifferenzen erkennen zu lassen, weil sich ferner die Gase schon durch geringe Wärmeerhöhung so sehr ausdehnen, dafs sie für gewöhnliche Zwecke nicht geeignet sind, und weil endlich die Flüssigkeiten zwischen diesen Extremen nicht allein eine geeignete Mitte halten, sondern das Quecksilber ganz besonders durch die Gleichförmigkeit seiner Ausdehnung innerhalb weiter Temperaturgrenzen vor anderen Flüssigkeiten ausgezeichnet ist.

Das Quecksilberthermometer besteht im wesentlichen aus einer feinen Glasröhre, welche an dem einen Ende kugel- oder birnenförmig erweitert (Kugel) und bis zu einer gewissen Höhe mit Quecksilber gefüllt ist. Das Quecksilber füllt die Erweiterung und einen Teil der engen Röhre, welche oberhalb des Quecksilbers luftleer gemacht und an ihrem oberen Ende zugeschmolzen ist. Wird die Kugel eines derartigen Instrumentes erwärmt, so sieht man das Quecksilber infolge der dadurch bewirkten Ausdehnung desselben in der Röhre in die Höhe steigen. Um dem Instrumente eine Gradeinteilung (Skala) zu geben, ermittelt man zuerst zwei feste Punkte, bis zu welchen das Quecksilber bei einer gewissen Erwärmung steigt und bei einer gewissen Abkühlung fällt. Zu diesem Behufe taucht man die Kugel des Instrumentes in schmelzendes Eis und macht einen feinen Teilstrich, um diese Stellung des Quecksilberfadens ein für allemal zu fixiren. Diesen Punkt nennt man Gefrierpunkt oder Eispunkt. Hierauf taucht man die Kugel des

Instrumentes in strömenden Wasserdampf. Die Folge ist ein rasches Steigen des Quecksilbers in der Röhre bis zu einem gewissen Punkte, der sich aber gleich bleibt, man mag den Versuch wiederholen, so oft man will. Man markirt ihn und nennt ihn Siedepunkt. Den Zwischenraum nun zwischen diesen beiden festen Punkten teilt man in 100 gleich grosse Teile oder Grade.

Indem die Teilstriche genau nach derselben Abstandsgröfse über den Siedepunkt und unter den Gefrierpunkt bei den Instrumenten fortgesetzt werden, erhält man die Gradeinteilung für die höheren und niederen Temperaturen, als die des kochenden Wassers und des schmelzenden Eises sind. Alle Grade über 0 werden mit + bezeichnet und auch wohl Wärmegrade genannt, während die unter 0 liegenden mit — bezeichnet und im gewöhnlichen Leben Kältegrade genannt werden.

Dieses hundertteilige Thermometer wurde um die Mitte des 18. Jahrhunderts von den Schweden Celsius und Stroemer vorgeschlagen; Celsius bezeichnete den Siedepunkt des Wassers mit 0°, während Stroemer die jetzt übliche Einteilung einführte, welche von der Temperatur des schmelzenden Eises als Normaltemperatur ausgeht.

Das hundertteilige Thermometer ist gegenwärtig das in der Wissenschaft allein übliche. Von veralteten Thermometerskalen seien hier erwähnt diejenige von Réaumur, welche den Zwischenraum zwischen Gefrierpunkt und Siedepunkt des Wassers in 80 Teile einteilt, und diejenige von Fahrenheit, welche nicht einmal bezüglich des Nullpunktes mit dem hundertteiligen Thermometer übereinstimmt. Von den Engländern noch mit Zähigkeit festgehalten, ist die Fahrenheitsche Skala doch vom wissenschaftlichen Standpunkte aus eine hervorragend schlechte Gradeinteilung, weil sie von einem ganz willkürlichen Nullpunkte (— 17,78 Grad Celsius) ausgeht und den Schmelzpunkt des Eises ebenso willkürlich mit + 32 Grad bezeichnet.

Umrechnung veralteter Thermometerangaben auf Grade der hundertteiligen Skala.

Um Fahrenheitsche Grade in Celsiussche umzuwandeln, zieht man von der gegebenen Gradzahl 32 ab und multiplizirt den Rest mit $^5/_9$. Um Réaumursche Grade in solche des hundertteiligen Thermometers umzurechnen, hat man die Zahl der Réaumurschen Grade nur mit 5 zu multipliziren und das Produkt durch 4 zu teilen. Was die absolute Gröfse anbetrifft, so sind, abgesehen von den verschiedenen Nullpunkten, 9 Fahrenheit'sche Grade gleich 5 Celsius- oder 4 Réaumur-Graden.

Die Anwendung des Quecksilberthermometers findet in den Eigenschaften des Quecksilbers sowohl bei niederer als auch bei hoher Temperatur eine Grenze. Sinkt nämlich die Temperatur bis auf — 39°, so gefriert das Quecksilber, und steigt sie auf + 320°, so verdampft es in störendem Mafse; es siedet bei 357°. Da der Schmelzpunkt des Quecksilbers eine von den äufseren Bedingungen fast ganz unabhängige Gröfse ist, so sind Quecksilberthermometer unterhalb — 39° überhaupt nicht zu gebrauchen. Wohl aber lassen sich Quecksilberthermometer konstruiren, welche, wenn auch mit verminderter Genauigkeit, bis 400° und sogar bis 550° über Null anzeigen. Diese Instrumente sind mit Stickstoff unter etwa 10 Atmosphären Druck oder mit Kohlensäuregas unter etwa 20 Atmosphären Druck gefüllt. Unter so

starkem Drucke siedet das Quecksilber erst bei viel höherer Temperatur. Freilich erweicht bei so hohen Temperaturen bereits das sonst für Thermometerröhren vorzüglich geeignete Jenaer Geräteglas; man verwendet daher für diese Druckthermometer ein besonderes, schwer schmelzbares Borosilikatglas oder schliefst das Quecksilber in ein Metallgefäfs ein, mit dem ein gläsernes Kapillarrohr durch Verschraubung vollkommen dicht verbunden wird.

Kaliumnatriumthermometer.

Eine andere Flüssigkeit, welche zur Füllung von Thermometern für hohe Temperaturen verwendet werden kann, ist die bei $-4\frac{1}{2}^0$ gefrierende Legirung von 23 Teilen Natriummetall mit 39 Teilen Kaliummetall, welche erst gegen 650° siedet. Diese Legirung dehnt sich anderthalbmal so stark aus als das Quecksilber, greift aber freilich auf die Dauer alle Glassorten etwas an.

Weingeistthermometer.

Die mit Weingeist gefüllten Thermometer, welche für höhere Temperaturen gar nicht zu gebrauchen sind, aber für den Hausgebrauch wegen der Giftigkeit des Quecksilbers den Vorzug verdienen, geben die Temperatur noch weit unter dem Gefrierpunkte des Quecksilbers an.

Temperaturmessung durch den Schmelzpunkt von Chloroform, von Metallen und Legirungen.

In Ermangelung eines Weingeistthermometers ist mitunter ein Röhrchen mit Chloroform geeignet, um zu prüfen, ob eine sehr niedere Temperatur erreicht worden ist (z. B. durch eine Mischung von fester Kohlensäure mit Äther), da das Chloroform bei — 83° sofort erstarrt und oberhalb dieser Temperatur sich sogleich wieder verflüssigt. Ganz das nämliche Princip dient für die Messung hoher Temperaturen und ist, namentlich für die Zwecke der Keramik, systematisch ausgebildet worden. Soll beispielsweise die Temperatur in einem Ofen bestimmt werden, so bringt man auf Unterlagen von Schamotte kleine Schnitzel von verschiedenen Metallen hinein, von denen die einen zum Schmelzen kommen, während die anderen feuerfesteren unverändert bleiben. Indem man die Legirungen des Kupfers, Silbers, Goldes und Platins zu Hülfe nahm, hat man eine vollständige Skala geschaffen, welche es gestattet, die Temperaturen der Öfen bis zu den höchsten mit Gasfeuerung erreichbaren mit einer Genauigkeit von etwa 50° sehr schnell und bequem zu bestimmen (siehe nebenstehende Tabelle).

Dem gleichen Zweck dienen die Segerschen Normalkegel: kleine Tetraeder aus Thon oder aus mehr oder weniger leicht schmelzbaren Silikatmischungen. Eine ganz rohe Schätzung der in einem Ofen herrschenden hohen Temperaturen läfst sich übrigens bei einiger Übung auch aus den von den erhitzten Körpern ausgehenden verschiedenfarbigen Lichtstrahlen herleiten. Kommen nämlich schwer flüchtige Körper ins Glühen, so ist ihr Aussehen fast nur noch von der Temperatur, weniger von der Natur des glühenden Körpers abhängig. Man rechnet:

Beginnende Rotglut .	bei 525°	Gelbglut	bei 1100°
Dunkelrotglut	„ 700°	Beginnende Weifsglut	„ 1300°
Hellrotglut	„ 950°	Volle Weissglut . . .	„ 1500°.

Thermoelektrische Methode zur Bestimmung hoher Temperaturen.

An Stelle dieser mehr empirischen Hülfsmittel zur Schätzung hoher Temperaturen ist auf Grund der Arbeiten von Le Chatelier (1891) durch Heraeus ein viel genaueres Instrument in Gebrauch gekommen,

Metall bezw. Legirung	Schmelzpunkt Grad	Praktische Verwendung der betreffenden Temperatur in der Keramik
Cadmium	315	Glasfeuer.
Zink	412	
Aluminium	620	Feuer für Schmelzfarben, Glanzgold und Polirgold.
800 Teile Silber, 200 Teile Kupfer	850	
950 " " 50 " "	900	
Feinsilber	954	
400 Teile Silber, 600 Teile Gold	1020	Feuer für Steingut.
Feingold	1075	
950 Teile Gold, 50 Teile Platin	1100	
900 " " 100 " "	1130	
850 " " 150 " "	1160	
800 " " 200 " "	1190	
750 " " 250 " "	1220	
700 " " 300 " "	1255	Feuer für Porzellan.
600 " " 400 " "	1320	
550 " " 450 " "	1350	
500 " " 500 " "	1385	
450 " " 550 " "	1420	
400 " " 600 " "	1460	
350 " " 650 " "	1495	
300 " " 700 " "	1535	
250 " " 750 " "	1570	
200 " " 800 " "	1610	
150 " " 850 " "	1650	
100 " " 900 " "	1690	
50 " " 950 " "	1730	
Platin, rein	1775	

welches auch das Steigen und Fallen der Temperatur in einem beispielsweise auf Glühhitze gehaltenen Raume oder z. B. in einem durch flüssige Luft abgekühlten Gefäfse ebenso bequem zu beobachten gestattet, wie dies mit den Quecksilberthermometern nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen möglich ist. Der wesentlichste Teil dieses Pyrometers besteht aus zwei an einem Ende mit einander verlöteten meterlangen Drähten, von denen der eine aus Platin, der andere aus Platinrhodium besteht. Die Lötstelle wird der zu messenden Temperatur ausgesetzt, die kalten Enden der Drähte aber werden mit einem Galvanometer verbunden, welches die Stärke des entstandenen Thermostromes und damit die Höhe der zu messenden Temperatur auf einer Skala abzulesen gestattet.

Luftthermometer.

Als Norm für die Prüfung und Kalibrirung aller dieser Thermometer bedient man sich des Luftthermometers oder eines mit Wasserstoff oder einem andern bei niederen Temperaturen beständigen Gase gefüllten abgeschlossenen Gefäfses. Die praktische Beobachtung

der Ausdehnung eines Gases zum Zweck der Temperaturmessung hat freilich aus den oben (Seite 28) angegebenen Gründen ihre grofsen Unbequemlichkeiten, aber alle Messungen mit den bisher beschriebenen Thermometern haben etwas Willkürliches an sich, weil die Ausdehnung der Flüssigkeiten mit steigender Temperatur, namentlich in der Nähe ihres Schmelzpunktes und ihres Siedepunktes, nicht gleichmäfsig erfolgt. Von der dadurch entstehenden Unsicherheit wird man frei, wenn man ein Gas der Temperaturmessung zu Grunde legt; denn alle Gase im engeren Sinne (vollkommenen Gase) dehnen sich mit steigender Temperatur in der gleichen, ganz regelmäfsigen Weise aus. Dieses Verhalten ist so ungemein wichtig, nicht nur für das Verständnis des überaus schwierigen Begriffes Temperatur, sondern auch für die Erkenntnis der Art und Weise, in der die kleinsten Teilchen (Moleküle) der Körper angeordnet sind, dafs wir es im nachfolgenden einer näheren Betrachtung unterwerfen müssen.

Absolute Temperatur.

Wenn man das Luftthermometer als Normalthermometer der Temperaturmessung zu Grunde legt, so erscheint natürlich der Nullpunkt unserer gewöhnlichen Thermometer, der Schmelzpunkt des Eises, als ein ganz willkürlicher. Wir können uns von dieser Willkürlichkeit frei machen, wenn wir diejenige Temperatur als die doppelte einer beliebigen Anfangstemperatur betrachten, bei welcher das Gas den doppelten Raum einnimmt. Gehen wir beispielsweise von der Temperatur des schmelzenden Eises als Anfangstemperatur aus und erhitzen das Luftthermometer, bis das eingeschlossene Luftquantum den doppelten Raum einnimmt, so zeigt ein Quecksilberthermometer $+ 273^0$. Die Temperatur $+ 273^0$ ist also nach absolutem Mafse die doppelte von der Temperatur des schmelzenden Eises.

Absoluter Nullpunkt der Temperatur liegt bei $- 273^0$ des Celsius-Thermometers.

Man kann die Messung mit dem Luftthermometer auch noch in einer etwas andern Weise ausführen, welche für hohe Temperaturen zu ganz denselben Werten führt, aber für sehr niedrige Temperaturen den Vorteil gröfserer Genauigkeit darbietet. Statt nämlich die Ausdehnung des im Thermometergefäfse eingeschlossenen Gasquantums bei dem (ja doch ganz willkürlichen) Atmosphärendrucke zu bestimmen, können wir das Volumen dieses Gasquantums konstant halten und den Druck messen, den es bei einer bestimmten Temperatur ausübt. Bei der doppelten Temperatur messen wir dann den doppelten Druck, also z. B. beim Erhitzen von 0^0 auf $+ 273^0$ steigt der Druck eines beliebigen, fest eingeschlossenen Gasquantums genau auf das Doppelte.

Der Nullpunkt der absoluten Temperaturskala, welcher auf der Skala von Celsius mit $- 273^0$ zu bezeichnen wäre, bedeutet also einen Zustand, in welchem die Gase keinen Druck mehr auf die Gefäfswände ausüben. Da dieser Druck nur durch die Wärmebewegung der Gasmoleküle veranlafst wird, so bezeichnet dieser Zustand in der That einen absoluten Nullpunkt der Temperatur, d. h. das Fehlen jeder Wärmebewegung. In Wirklichkeit können wir uns einem solchen nur nähern, ihn aber nie vollständig erreichen, da uns keine Mittel zu Gebote stehen, um den Molekülen der Körper jede

Eigenbewegung zu nehmen und die Übertragung einer solchen Wärmebewegung, z. B. von den Wänden des Gefäfses auf den Gefäfsinhalt, völlig zu verhindern. Immerhin sind in den letzten Jahren die Hülfsmittel zur Erzielung sehr niedriger Temperaturen so aufserordentlich vervollkommnet worden, dafs — 200° eine leicht erreichbare Temperatur genannt werden kann, und die Hoffnung besteht, bis auf eine Entfernung von wenigen Graden zum absoluten Nullpunkte vorzudringen. Die niedrigste Temperatur, welche bisher überhaupt erreicht worden ist (beim Verdampfen festen Wasserstoffs im luftleeren Raume), beträgt — 257°, ist also vom absoluten Nullpunkt noch um 16° entfernt.

Temperaturangaben, welche nach absolutem Mafse gemacht werden, werden mit T bezeichnet, während man die Ablesungen am Celsius-Thermometer t zu nennen pflegt. Die Umrechnung ist eine sehr einfache:

$$T = t + 273^0;$$
$$t = T - 273^0.$$

Die Angabe der Temperaturen nach absolutem Mafse bringt aufserordentliche Bequemlichkeit mit sich, da sich fast alle Gasgesetze dadurch sehr viel einfacher gestalten. Aber auch bei Flüssigkeiten hat man in neuerer Zeit eine Reihe von Gesetzmäfsigkeiten entdeckt, bei denen der absolute Nullpunkt eine Rolle spielt. So vermutet man z. B., dafs die Dichte der Flüssigkeiten beim absoluten Nullpunkte das Vierfache ihrer kritischen Dichte (S. 24) betrage.

Mechanische Wärmetheorie.

Aus den im vorstehenden mitgeteilten Thatsachen und aus zahlreichen anderen Erscheinungen, die dem Gebiete der Physik angehören, lassen sich ganz bestimmte Schlüsse über die Natur der Gase ziehen. Wir haben oben gesehen, dafs die Spannkraft der Gase, d. h. der Druck, welchen sie auf die Gefäfswände ausüben, lediglich von der Wärmebewegung ihrer Moleküle herrührt. Wir nennen nun dasjenige Gas ein ideales Gas, bei welchem die Bewegung der Moleküle eine geradlinige ist, und bei welchem der Raum, den die Moleküle einnehmen, sehr klein ist gegen den Raum, den das Gas einnimmt.

Ideales Gas.

Ein mit einem solchen Gase angefüllter Raum ist vergleichbar mit einem Felde, auf welchem von allen Seiten her ein lebhaftes Feuer aus kleinkalibrigen Infanteriegewehren unterhalten wird. Vollkommen ideal ist kein wirkliches Gas, denn so klein die Gasmoleküle auch gegen die zwischen ihnen befindlichen leeren Zwischenräume sein mögen, einen gewissen Raum nehmen sie doch ein, wie sich daraus ergiebt, dafs das Volumen der Gase bei noch so grofser Abkühlung doch niemals gleich Null wird, und eine gewisse Anziehungskraft, welche die Geradlinigkeit ihrer Flugbahnen beeinträchtigt, üben ebenfalls die Moleküle aller Gase auf einander aus; dies ersehen wir daraus, dafs sie bei genügender Verlangsamung ihrer Fluggeschwindigkeit (Abkühlung) nicht mehr jeden beliebigen ihnen dargebotenen Raum ausfüllen (Übergang in den flüssigen oder festen Zustand). Aber alle Gase im engeren Sinne (vollkommene Gase) stehen doch dem Zustande eines idealen Gases, welcher der Rechnung sehr viel geringere Schwierigkeiten darbietet, recht nahe, so dafs auf sie das oben gewählte Beispiel vom Infanteriefeuer ganz gut pafst. Der Raum, den die kleinkalibrigen Geschosse einnehmen, ist in der That sehr klein gegenüber der Gröfse des ganzen Schlachtfeldes, welches ihre Flugbahnen durchkreuzen, und diese Flugbahnen nähern sich um so mehr geraden Linien, je brisanter die Ladung ist.

Den Druck, welchen ein Gas auf die Wände des einschliefsenden Gefäfses ausübt, verursachen die Stöfse seiner an die Wände anprallenden Moleküle. Er ist abhängig von dem Gewichte (der Masse) der Moleküle, das wir mit m bezeichnen wollen, und von ihrer Geschwindigkeit v. Wir würden aber einen grofsen Fehler begehen [1], wenn wir ihn mit $m.v$ bezeichnen wollten. Der Masse ist er freilich direkt proportional, nicht aber der Geschwindigkeit, sondern ihrem Quadrat. Denn wenn wir z. B. die Geschwindigkeit der Moleküle verdoppeln, so verdoppelt sich nicht nur die Wucht, sondern auch die Anzahl der Stöfse; ein und dasselbe Molekül braucht dann nur die halbe Zeit, um von einer Wand zur andern zu fliegen und zum zweiten Male anzuprallen. Der Druck, den ein Gas ausübt, wird also durch $m.v^2$ gemessen; bei den Physikern ist es üblich, ihn nicht gleich mv^2, sondern gleich $\frac{mv^2}{2}$ zu setzen. Das ist der bekannte Ausdruck für die lebendige Kraft; mv nennt man dagegen die Bewegungsgröfse.

Lebendige Kraft der Gasmoleküle.

Mifst man nun den Druck, den ein Gas auf die Flächeneinheit der Gefäfswand ausübt, und bestimmt man aufserdem das Gewicht der Volumeinheit des Gases, welches ja die Summe der Gewichte aller seiner Moleküle ist, so kann man die Geschwindigkeit, mit der sich die Moleküle des Gases bewegen, berechnen. 1 ccm Wasserstoff wiegt, wie wir wissen, nur 0,000 09 g; diese kleine Masse mufs eine sehr grofse Geschwindigkeit besitzen, um den etwa 1 kg pro Quadratcentimeter betragenden Druck auf die sechs Flächen des Würfels ausüben zu können. So legen die Moleküle des Wasserstoffgases bei einer Temperatur von 0^0 im Mittel einen Weg von 1859 m in der Sekunde zurück, diejenigen des Sauerstoffgases, welches fast 16 mal so schwer ist, nur 465 m, die des Kohlenoxydgases 497 m, die des Kohlendioxydgases 396 m.

Bunsens Methode.

Wichtiger noch als diese absoluten Zahlen selbst ist für uns der Umstand, dafs diese Zahlenwerte in einer ganz bestimmten Beziehung zu dem specifischen Gewichte stehen, welches die verschiedenen Gase unter gleichen äufseren Umständen, z. B. unter Atmosphärendruck, zeigen. Ist ein Gas z. B. 16 mal so leicht als ein anderes, so ist die Geschwindigkeit, mit der sich seine Moleküle bewegen, viermal so grofs. Diese Geschwindigkeiten der Moleküle kann man nach dem Vorgange von Bunsen auf überaus einfache Weise messen, indem man die Gase unter gleichen äufseren Umständen durch eine sehr feine Öffnung ausströmen läfst (S. 66). Je specifisch schwerer ein Gas ist, desto langsamer strömt ein und dasselbe Volumen durch die feine Öffnung aus, und zwar verhalten sich die Ausströmungsgeschwindigkeiten umgekehrt wie die Wurzeln aus den specifischen Gewichten. Das 16 mal so schwere Sauerstoffgas z. B. braucht viermal so viel Zeit als das Wasserstoffgas.

[1] In diesen Fehler ist Julius Robert Mayer (1814 bis 1878) seinerzeit in der That verfallen.

Die Temperatur ist, wie aus dem Vorstehenden erhellt, gar kein direktes Mafs für die Geschwindigkeit der Gasmoleküle. Diejenige Temperatur, bei welcher ein Gas die doppelte Molekulargeschwindigkeit besitzt, nennen wir nicht die doppelte, sondern die vierfache der Anfangstemperatur.

Damit z. B. das Sauerstoffmolekül in der Sekunde nicht 465 m, sondern 2.465 oder 930 m zurücklegt, müssen wir es von 0° ($T = 273$) auf die vierfache absolute Temperatur ($T = 1092$) oder dreimal 273, also 819° erhitzen. Dann zeigt das Gas den vierfachen Druck und die doppelte Ausströmungsgeschwindigkeit, als bei 0°. Oder wenn wir das Gas bei der hohen Temperatur sich auf das vierfache Volumen ausdehnen lassen, so zeigt es wieder Atmosphärendruck, aber nur die halbe Ausströmungsgeschwindigkeit als bei der Anfangstemperatur, weil seine Moleküle sich zwar doppelt so schnell bewegen, aber viermal so dünn gesäet sind.

Ferner ergiebt sich als notwendige und sehr wichtige Folge der besprochenenen eigenartigen Struktur der Gase, dafs alle Gase in gleichen Räumen unter gleichen äufseren Bedingungen gleich viel Moleküle enthalten, denn die Wärmebewegung teilt sich nach den Gesetzen der Mechanik von einem Molekül dem andern in der Weise mit, dafs nach erfolgtem Temperaturausgleich nicht etwa alle Moleküle die gleiche Geschwindigkeit besitzen, sondern die gleiche lebendige Kraft $\frac{m \cdot v^2}{2}$.

Avogadros Regel.

Mit dieser gleichen lebendigen Kraft erkämpft sich aber unter gleichen äufseren Bedingungen (gleichem Druck) jedes Molekül auch den gleichen Raum, indem die schweren Moleküle wesentlich durch die Wucht ihrer Stöfse, die leichten aber durch deren Häufigkeit wirken. Diese Thatsache, dafs sich in gleichen Räumen verschiedener Gase gleich viele Moleküle befinden, ist zuerst von Avogadro aufgefunden und zunächst für ein selbständiges Gesetz gehalten worden. Erst später hat man erkannt, dafs dieses Gesetz eine notwendige Folge der mechanischen Grundeigenschaften der Gase ist.

Das Gewicht der Moleküle der Gase ist somit direkt proportional dem specifischen Gewichte der Gase.

Formel von van der Waals.

Betrachtet man ein Gasvolumen V, welches unter Normalbedingungen einen Liter einnimmt, bei verschiedenen Drucken P und Temperaturen T, so sollte nach Boyle und Gay-Lussac unter allen Umständen

$$VP = 0{,}003\,665\ T$$

sein. Diese Gleichung müfste genaue Gültigkeit haben, wenn die Gasmoleküle gar keinen Raum einnähmen und gar keine anziehenden Wirkungen auf einander ausübten. In Wirklichkeit erhält man aus dem gemessenen Gasvolumen V den für die Kompression thatsächlich zur Verfügung stehenden Raum erst durch Abzug des von den Molekülen selbst eingenommenen Raumes v (Budde), und die kinetische Energie eines Gases wird durch den Druck P nicht ihrem vollen Umfange nach gemessen, da ein mit zunehmender Kompression wachsender Betrag für die Überwindung der Attraktion der Gasmoleküle verbraucht wird (van der Waals). Da dieser letztere Betrag also vom Volumen in hohem Grade abhängig ist, pflegt man ihn durch den

Ausdruck $\frac{p}{V^2}$ zu messen. Man erhält also die Gleichung:

$$(V - v)\left(P + \frac{p}{V^2}\right) = 0{,}003\,665\ T.$$

Dieser Ausdruck giebt in der That das Verhalten eines Gases innerhalb weiter Druck- und Temperaturgrenzen sehr genau wieder und bestätigt damit die Richtigkeit der den Betrachtungen zu Grunde gelegten Anschauung über die Natur der Gase.

Konstanten der Gasmoleküle.

Durch diese und ähnliche Betrachtungen lassen sich die Konstanten der Gasmoleküle ermitteln. Für einige bekannte Gase mögen diese Zahlen, welche Maxwell berechnet hat, hier Platz finden.

	Wasserstoffgas	Sauerstoffgas	Kohlenoxydgas	Kohlendioxyd
Specifische Gewichte (abgerundet)	1	16	14	22
Mittlere Geschwindigkeit der Moleküle in Metern pro Sekunde	1859 m	465 m	497 m	396 m
Mittlerer Weg, den das Molekül zwischen zwei Zusammenstöfsen zurücklegt, in tausendstel Mikra	96,5 mμ	56,0 mμ	48,2 mμ	37,9 mμ
Anzahl der Zusammenstöfse in Millionen pro Sekunde	17 750	7646	9489	9720
Durchmesser der Moleküle in tausendstel Mikra	0,58 mμ	0,76 mμ	0,83 mμ	0,93 mμ
Absolutes Gewicht des Moleküls in Grammen	$46 . 10^{-25}$	$736 . 10^{-25}$	$644 . 10^{-25}$	$1013 . 10^{-25}$

Diese Zahlen können nur als angenäherte betrachtet werden, da unsere gegenwärtigen Kenntnisse zur ganz genauen Ermittelung der absoluten Masse der Moleküle nicht ausreichen. Es genügt aber für die Zwecke der Chemie vollkommen, die ungefähre Gröfsenordnung der Moleküle zu kennen und zu wissen, dafs dieselben äufserst klein sind, verglichen mit allen dem unbewaffneten oder bewaffneten Auge wahrnehmbaren Gegenständen, und dafs aufserdem die Dimensionen eines Gasmoleküls ziemlich klein sind gegen den Weg, welchen es von einem Zusammenstofse bis zu dem andern zurücklegt.

Von gröfster Wichtigkeit ist das Verhältnis der Gewichte der Moleküle, welches auf chemischem Wege mit sehr grofser Genauigkeit ermittelt werden kann. Da sich bei näherer Untersuchung herausgestellt hat, dafs das Molekül des Wasserstoffs kein ganz einfaches Molekül ist (vergl. S. 42), sondern noch aus zwei gleichen Teilen besteht, so bezieht man die Molekulargewichte aller Körper nicht auf Wasserstoff = 1, sondern auf Wasserstoff = 2. Den in obiger Tabelle wiedergegebenen specifischen Gewichten (1, 16, 14, 22) entsprechen also folgende Molekulargewichte:

Wasserstoff	2	Kohlenoxyd	28
Sauerstoff	32	Kohlendioxyd	44.

Dies sind abgerundete Zahlen; die genauen Zahlen, auf welche es uns bei diesen allgemeinen Betrachtungen noch nicht ankommt, werden wir später ermitteln lernen.

Berechnung des Molekulargewichts flüssiger und fester Körper aus dem osmotischen Druck.

Erst in neuerer Zeit ist es gelungen, auch die Molekulargewichte der flüssigen und festen Körper, welche schwer flüchtig sind, zu bestimmen. Wie van't Hoff gezeigt hat, braucht man solche Körper nur in einem indifferenten (die zu untersuchenden Körper nicht stofflich verändernden) Lösungsmittel aufzulösen, mit dieser Lösung ein geschlossenes Gefäfs mit poröser Wand zu füllen und dieses Gefäfs in ein gröfseres, mit demselben Lösungsmittel angefülltes zu versenken. Der gelöste Körper verhält sich dann in dem Gefäfse wie ein Gas; seine Moleküle, in ihrer Wechselwirkung durch die Moleküle des indifferenten Lösungsmittels gehindert, bewegen sich unabhängig, wirken nur durch ihre Anzahl und üben auf die Wände des Gefäfses, wenn diese für das Lösungsmittel durchlässig, für den gelösten Körper aber undurchlässig sind, einen Druck aus, einer Schar kleiner Fische in einem ins Wasser versenkten geschlossenen Netze vergleichbar. Dieser Druck, welcher auch die bekannten Erscheinungen der Diffusion [1]) veranlafst und, wie Pfeffer gezeigt hat, von der gröfsten Bedeutung für die mechanischen Vorgänge im Pflanzen- und Tierkörper ist, wird als osmotischer Druck bezeichnet.

Osmotischer Druck des Blutes.

Der osmotische Druck des Blutes beträgt etwa 5 Atmosphären und ist gleich demjenigen einer Kochsalzlösung, die 6,5 g Salz im Liter enthält. Eine solche Lösung verhält sich daher indifferent gegen menschliche oder tierische Gewebe. In konzentrirten Salzlösungen schrumpfen die tierischen und pflanzlichen Zellen infolge des überwiegenden osmotischen Aufsendrucks, in reinem Wasser erfahren sie durch den osmotischen Innendruck eine Dehnung, die bei zarten Zellen zur Zerreifsung führen kann. Sehr erheblich sind die osmotischen Drucke, welche konzentrirtes Ammoniak oder Alkohol gegen Wasser ausüben. Schon der italienische Physiker G. B. Beccaria (1716 bis 1781) beobachtete, dafs der osmotische Druck imstande ist, eine starke tierische Blase zu sprengen, wenn man ein mit Weingeist bis zum Rande gefülltes Gefäfs mit der Membran zubindet und in Wasser versenkt.

Beträgt der osmotische Druck einer Lösung gerade eine Atmosphäre, so enthält die Lösung im Liter ebenso viele Moleküle des gelösten Stoffes, als ein Liter eines Gases Gasmoleküle enthält, und das Gewicht der gelösten Substanz ist dann direkt vergleichbar mit den

---

[1]) Selbst bei verhältnismäfsig hohen osmotischen Drucken sind die Diffusionsgeschwindigkeiten gering. Durch einen Cylinder von 1 qcm Querschnitt und 1 cm Höhe gehen z. B. aus einer einprozentigen Zuckerlösung im Laufe eines ganzen Tages noch nicht $^1/_8$ g Zucker hindurch, selbst wenn auf der einen Seite die Zuckerlösung, auf der andern das Wasser ständig erneuert wird. Hierin besteht also ein sehr auffallender Unterschied zwischen dem Verhalten einer Lösung gegen das Lösungsmittel und dem Verhalten eines Gases gegen den luftleeren Raum. Man pflegt die Langsamkeit, mit welcher die Diffusion sich vollzieht, damit zu erklären, dafs die Teile des gelösten Stoffes beim Durchgange durch das Lösungsmittel einen sehr starken Reibungswiderstand zu überwinden haben.

unter Atmosphärendruck gewogenen Gasmengen, die das gleiche Volumen einnehmen. Da nun 2 g Wasserstoff, 32 g Sauerstoff, 28 g Kohlenoxyd oder 44 g Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur und mittlerem Luftdruck etwa 24 Liter einnehmen, so hat man ein Grammmolekül oder Mol irgend eines Körpers in 24 Litern einer beliebigen Flüssigkeit aufzulösen, um eine Lösung zu erhalten, deren osmotischer Druck gerade eine Atmosphäre beträgt. Lösungen, welche ein Grammmolekül oder Mol im Liter enthalten (Normallösung), üben also im allgemeinen gegen das reine Lösungsmittel einen osmotischen Druck von 24 Atmosphären bei Zimmertemperatur oder von 22,4 Atmosphären bei 0 Grad aus.

Mol oder Grammmolekül.

Ionen.

Dies trifft nur bei solchen Lösungen zu, welche den elektrischen Strom nicht leiten; die bei Elektrolyten auftretenden höheren osmotischen Drucke erklärt man sich durch Spaltung der Moleküle in elektrisch geladene Teilchen oder Ionen (vergl. das Schlufskapitel). Dabei darf man freilich nicht aufser acht lassen, dafs schon die Lehre vom osmotischen Drucke etwas Hypothetisches an sich trägt, insofern sie die bei den Gasen festgestellten Thatsachen ohne weiteres zur Erklärung der viel komplizirteren Vorgänge benutzt, die sich zwischen einer Lösung und dem reinen Lösungsmittel abspielen, wenn diese durch eine halbdurchlässige Wand getrennt sind. Der Druck, welchen ein fest eingeschlossenes Gasvolumen auf die Gefäfswände ausübt, kann freilich gar nicht anders erklärt werden als durch mechanische Stofswirkung der Gasmoleküle. Die Vorstellung, dafs die Druckerscheinungen, welche man unter ganz bestimmten Bedingungen bei Lösungen beobachten kann, in ähnlicher Weise durch die aktive Bewegung der Moleküle des gelösten Körpers hervorgerufen werden, hat aber nichts Zwingendes; man kann diese Erscheinungen ebenso gut als die Folge einer Veränderung auffassen, welche das Lösungsmittel durch die Verunreinigung (Hinzufügung eines fremden, löslichen Körpers) erlitten hat. Was bei der Wechselwirkung zwischen einer Lösung und dem reinen Lösungsmittel thatsächlich beobachtet wird, ist lediglich ein mit mehr oder minder grofser Kraft stattfindendes Eintreten des Lösungsmittels in die Lösung. Da wir nun in allen Flüssigkeiten Binnendrucke annehmen müssen (S. 20), welche nach Tausenden von Atmosphären zählen, so wird eine Verminderung der Oberflächenspannung um einige Atmosphären genügen, um ein so kräftiges Einströmen des reinen Lösungsmittels in die Lösung zu veranlassen, wie es thatsächlich beobachtet wird. Wenn wir also mit der sehr bequemen Hypothese vom osmotischen Drucke operiren, werden wir doch gut thun, uns gegenwärtig zu halten, dafs es sich dabei im Grunde auch nur um eine jener Störungen in den Eigenschaften des Lösungsmittels handelt, wie sie bei planmäfsiger Verunreinigung mit gewogenen Mengen eines löslichen Körpers vielfach beobachtet worden sind. In allen diesen Fällen hat sich herausgestellt, dafs der zahlenmäfsige Betrag der Störung proportional der Anzahl der störenden Teilchen ist, also umgekehrt proportional dem Molekulargewicht des gelösten Körpers. Voraussetzung ist dabei nur, dafs der Körper beim Lösen nicht gespalten wird oder sonstige Veränderungen erleidet.

Bestimmung des Molekulargewichts durch Siedepunktserhöhung od. Gefrierpunkterniedrigung von Lösungen.

Theoretisch läfst sich also das Molekulargewicht jedes festen oder flüssigen Körpers aus seinem osmotischen Drucke berechnen. Diese Art von Bestimmungen ist indessen nicht gerade sehr bequem, und man benutzt daher lieber einige andere Eigenschaften der Lösungen zur Molekulargewichtsbestimmung. Die physikalischen Konstanten eines Lösungsmittels, vornehmlich der Siedepunkt und der Schmelzpunkt,

ändern sich nämlich, wenn man in dem Lösungsmittel eine Substanz auflöst, und zwar proportional dem osmotischen Drucke des gelösten Körpers. So kann man denn auch aus den Störungen, welche die Verunreinigung eines Lösungsmittels mit gewogenen Mengen eines löslichen Körpers bei dem Krystallisiren oder Verdampfen des Lösungsmittels verursacht, das Molekulargewicht des beigemengten Körpers berechnen.

Bei den Metallen, welche uns als chemisch einfache Körper hier in erster Linie interessiren, haben Heycock und Neville die Molekulargewichte nach der Schmelzpunktsmethode festgestellt. Als Lösungsmittel wurde besonders das Zinn, aufserdem das Wismut, das Cadmium und das Blei angewandt. Es ergaben sich z. B. — wir geben nur einen Teil der Untersuchungen wieder — in allen diesen Lösungsmitteln übereinstimmend folgende Molekulargewichte:

Natrium	23	Platin	193
Kupfer	63	Gold	196
Palladium	106	Thallium	203
Silber	107	Blei	205.

Nur ein Teil der Metalle ist im Gaszustande bekannt; aus der Dampfdichte sind folgende Molekulargewichte bestimmt:

Natrium	23	Cadmium	111
Kalium	39	Quecksilber	199.
Zink	65		

Doch nicht nur der Druck, welchen die Körper im Gaszustande und im gelösten Zustande auf die Gefäfswände ausüben, ist ein Mafs für die ihnen innewohnende Wärmeenergie und damit ein Mafs für die Gröfse ihrer Moleküle. Man kann auch direkt die Wärmemenge messen, welche notwendig ist, um ein bestimmtes Gewicht der Körper auf eine gewisse Temperatur zu bringen, und daraus Schlüsse auf ihre Molekulargröfse ziehen.

Specifische Wärme.

Sowie die verschiedenen Körper in ihrem Vermögen, die Wärme zu leiten und fortzupflanzen oder abzugeben, sehr grofse Verschiedenheiten zeigen, so bedürfen sie auch, um sich um gleiche Temperaturunterschiede zu erwärmen, sehr verschiedener Wärmemengen.

Um z. B. 1 kg Wasser von 0° bis auf 100° zu erwärmen, braucht man etwa das Dreifsigfache derjenigen Wärmemenge, welche nötig ist, um 1 kg Quecksilber von 0° auf 100° zu erwärmen.

Die relativen Wärmemengen, welche erfordert werden, um eine bestimmte Gewichtseinheit der verschiedenen Körper um 1° oder von 0° auf 100° u. s. w. zu erwärmen, nennt man ihre specifische Wärme oder Wärmekapazität.

Wenn ich daher sage, die specifische Wärme des Eisens sei 0,111, so heifst das: Wenn 1 kg Wasser, um von 0° auf 1° erwärmt zu werden, eine Wärmemenge = 1 braucht, so ist diese Wärmemenge für 1 kg Eisen nur 0,111. Hieraus folgt die Bedeutung aller ähnlichen Angaben von selbst. Z. B. specifische Wärme des Quecksilbers 0,032, des Schwefels 0,2026 u. s. w.

Gewöhnlich setzt man die specifische Wärme eines Kilogramms Wasser = 1, d. h. man versteht darunter als Einheit diejenige Wärme, welche 1 kg Wasser nötig hat, um von 0° auf 1° erwärmt zu werden.

Aufser dieser grofsen Kalorie (abgekürzt Cal.) wird auch noch eine kleine Kalorie (abgekürzt cal.) und eine Ostwald'sche Kalorie *K* benutzt. Die kleine Kalorie ist die Wärmemenge, welche 1 g Wasser zur Erwärmung von 0° auf 1° braucht; die Ostwaldsche Kalorie aber diejenige Wärmemenge, welche 1 g Wasser abgiebt, wenn es sich von 100° auf 0° abkühlt. 1 Cal. ist also genau gleich 1000 cal. und 1 *K* ungefähr, aber nicht genau gleich 100 cal.

Die Werte stimmen mit den nach anderen Methoden ermittelten, wie sie teilweise in den vorstehenden Tabellen bereits mitgeteilt worden sind, überein, und man hat die auf Wasser gleich 1 bezogene specifische Wärme nur in die Zahl 6,4 hineinzudividiren, um das Molekulargewicht des betreffenden Stoffes zu erhalten. Für die vollkommenen Gase erhält man dabei z. B. folgende Zahlen:

Wasserstoff	2	Sauerstoff	32
Helium	4	Argon	40
Neon	20	Krypton	82
Stickstoff	28	Xenon	128.

Bei den Metallen, die in grofser Zahl untersucht worden sind, erhält man die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte. Auch einige Halbmetalle sind hier beigefügt, während andere fortgelassen sind, deren specifische Wärme mit wechselnder Temperatur nicht konstant bleibt.

Elemente	Molekulargewicht	Elemente	Molekulargewicht
Antimon	120	Molybdän	95
Arsen	75	Natrium	23
Blei	205	Nickel	58
Cadmium	111	Osmium	190
Eisen	56	Palladium	106
Gold	196	Platin	193
Indium	113	Quecksilber	199
Iridium	192	Rhodium	102
Jod	126	Silber	107
Kalium	39	Tellur	126
Kobalt	58	Thallium	203
Kupfer	63	Wismut	207
Lithium	7	Wolfram	183
Magnesium	24	Zink	65
Mangan	55	Zinn	118

Verhältnis der specifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen.

Bei der Ermittelung der specifischen Wärme von Gasen ist noch ein besonderer Punkt von grofser Wichtigkeit. Die oben mitgeteilten Molekulargewichtszahlen werden erhalten, wenn man die Gase sich während der Erwärmung ausdehnen läfst, also ihre specifische Wärme

unter konstantem Aufsendruck bestimmt. Schliefst man die Gase fest in ein geschlossenes Gefäfs ein, so verbrauchen sie zur Erhöhung ihrer Temperatur eine viel geringere Wärmemenge, weil sie dabei nicht jene Arbeit zu leisten brauchen, die bei der Ausdehnung mit der Überwindung des Druckes verknüpft ist. Für ein ideales Gas kann man das Verhältnis dieser beiden Werte: der specifischen Wärme bei konstantem Druck und der specifischen Wärme bei konstantem Volumen, berechnen. Es ergiebt sich das Verhältnis 5 zu 3, d. h. $^2/_3$ der zur Erhitzung eines eingeschlossenen Gasquantums notwendigen Wärmemenge sind weiter erforderlich, um die mit der Ausdehnung des Gases verbundene Arbeit zu leisten. Während nun das Quecksilbergas, das Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon sich in dieser Hinsicht vollkommen normal verhalten, zeigen die übrigen nicht metallischen Gase, und zwar selbst diejenigen, welche sonst in ihren Eigenschaften einem idealen Gase sehr ähnlich sind, aufserordentlich starke Abweichungen.

	Verhältnis der beiden specifischen Wärmen		Verhältnis der beiden specifischen Wärmen
Helium	1,67	Wasserstoff	1,41
Neon	1,67	Stickstoff	1,41
Argon	1,67	Sauerstoff	1,40
Krypton	1,67	Stickoxyd	1,40
Xenon	1,67	Kohlenoxyd	1,41
Quecksilbergas	1,67	Chlorwasserstoffgas	1,42.

Innermolekulare Bewegung.

Die Ursache für diese auffallende Erscheinung liegt darin, dafs das Wasserstoffgas, das Stickgas, das Sauerstoffgas ebenso wie das Stickoxyd, das Kohlenoxyd und das Chlorwasserstoffgas nicht aus einfachen, sondern aus zusammengesetzten Molekülen bestehen und eine innermolekulare Bewegung besitzen, die mit der Temperatur stark zunimmt.

Diese Betrachtungen gewinnen eine starke Stütze durch das Verhalten einer anderen Gruppe von Gasen, welche noch stärkere Abweichungen von der Theorie zeigen:

	Verhältnis der beiden specifischen Wärmen
Chlor	1,30
Brom (gasförmig)	1,29.

Diese Gase, ebenso das Stickstofftetroxyd, verhalten sich aber auch schon beim Erhitzen anomal: sie nehmen bei hoher Temperatur an Volumen auffallend stark zu, ein Zeichen dafür, dafs die Zahl der vorhandenen Moleküle zunimmt. Dies ist nicht anders erklärlich als durch die Annahme, dafs die Moleküle dieser Gase infolge der stärkeren Wärmebewegung in einfachere Moleküle zerfallen. Bei dem Dampfe des dem Chlor und dem Brom sehr ähnlichen Jods läfst sich diese Zersetzung bei heller Glühhitze so weit treiben, dafs sich aus dem Volumen des Joddampfes bei hoher Temperatur die Anwesenheit von genau doppelt so vielen Molekülen berechnet, als in dem Joddampfe bei mäfsiger Temperatur vorhanden sind. Bei dem Chlor, Brom und Jod ist es also sofort klar, warum sie Unregelmäfsigkeiten in der specifischen Wärme zeigen: ein erheblicher Teil der zugeführten Wärmeenergie wird dazu verbraucht, um die beiden Teilchen, welche erst zusammen ein Molekül dieser Körper ausmachen, für sich selbständig in Bewegung zu setzen, dadurch gewissermafsen das sie

Dissociation und Polymerisation von Gasmolekülen.

vereinigende Band zu lockern und schliefslich die Sprengung des zusammengesetzten Moleküls in zwei einfache Moleküle zu bewirken. Diesen Vorgang bezeichnet man als Dissociation der Gasmoleküle; den bei der Abkühlung beobachteten entgegengesetzten Vorgang dagegen als Polymerisation. Die früher verbreitete Vorstellung, dafs der Übergang aus dem gasförmigen Zustande in den flüssigen und von diesem in den festen in einer immer weitergehenden Polymerisation beruhe, hat sich durch neuere Untersuchungen von Guye, Ramsay und Shields, Fock, Schenck, Rothmund u. a. nicht bestätigt. Im Gegenteil sprechen viele Gründe dafür, dafs die im gasförmigen oder flüssigen Zustande polymerisirten Moleküle beim Übergange in den starren Zustand unter dem Einflusse starker von Molekül zu Molekül wirkender Richtungskräfte wieder dissociiren. So deuten die auf S. 41 angegebenen Daten für Antimon, Arsen, Jod darauf hin, dafs diesen Elementen im festen, metallglänzenden Zustande ein einfacheres Molekulargewicht zukommt, als bei ihrem Siedepunkte.

Das Wesen der stofflichen Veränderung.

Die Aufgabe der Chemie und ihre Abgrenzung gegen verwandte Wissenschaften.

Seit Auguste Comte (1798 bis 1857) betrachtet man die Mathematik als die Grundlage aller exakten Wissenschaften. Comte hat uns eine Anordnung der Wissenschaften gegeben, welche vom Einfachen zum Zusammengesetzten vorschreitet. In dieser Anordnung folgt auf die Mathematik die Physik und auf diese die Chemie: drei Wissenschaften, deren jede vorhergehende die Vorstufe und Voraussetzung der nächsten bildet.

Die Mathematik operirt nur mit Zahl und Form. Von anderen durch unsere Sinne wahrnehmbaren Eigenschaften der Körper, wie Farbe, Härte, Schwere, sieht der Mathematiker völlig ab; er wird z. B. ein blaues Dreieck für kongruent mit einem roten Dreieck erklären, falls nur die Winkel und die Seitenlängen beider gleich sind.

Gebiet der Physik.

Die Physik beschäftigt sich dagegen mit allen diesen näheren Eigenschaften der Körper, welche durch Bewegungsvorgänge wahrgenommen und, wie ein näheres Studium lehrt, durch verschiedene Formen der Bewegung verändert werden können. Mit der grobsinnlichen Massenbewegung hat die Mechanik zu thun, mit einer feineren rhythmischen die Akustik. Mit noch feineren Arten der Bewegung, welche nicht mehr ohne weiteres als solche wahrgenommen werden können, beschäftigen sich die übrigen Teile der Physik: Arten der Bewegung, welche als Wärme und Licht oder als Elektricität auftreten. Die Physik prüft nun, welche Zustandsänderungen diese Bewegungen an den Stoffen — so nennt man die Körper, wenn man auf Menge und Form keine Rücksicht nimmt — hervorbringen.

Wenn man z. B. eine Glas- oder Siegellackstange mit einem Tuche reibt, so erhält dadurch die Stange die Eigenschaft, leichte Körper, wie Papierschnitzel, Flaumfedern, Holundermarkkügelchen und dergleichen mehr, an-

zuziehen. Die Stange hat aber im übrigen keine wahrnehmbare Veränderung erlitten. Glas ist Glas, Siegellack ist Siegellack geblieben, und bei der genauesten Untersuchung ist es nicht möglich, eine Veränderung des Wesens dieser Körper, ihrer äufseren Eigenschaften, ihres Gewichtes, ihrer Zusammensetzung zu entdecken. Diese einzige neue Eigenschaft endlich, welche Glas und Siegellack zeigen, wenn sie mit einem Tuche gerieben werden — leichte Körper anzuziehen — ist keine bleibende, sondern sie verliert sich nach kurzer Zeit.

Streicht man eine Stahlstange mit einem Magneten, so erhält der Stahl auf längere Zeit die Eigenschaft, eiserne Gegenstände anzuziehen; allein wir mögen die so behandelte Stahlstange wie auch immer untersuchen, es wird uns nicht gelingen, auch nur die geringste sonstige Veränderung des Stahles nachzuweisen. Er ist geblieben, was er früher war: Stahl, nur mit dem einzigen Unterschiede, dafs er Eisen anzieht, welche Fähigkeit ihm früher abging. Durch Erhitzen kann ihm diese Eigenschaft wieder genommen werden.

Bei physikalischen Vorgängen bleibt die stoffliche Natur der Körper ungeändert.

Veränderungen, welche dem Gebiete der Physik angehören, haben demnach alle etwas Gemeinsames: nach dem Aufhören der Bewegung oder dem Zurückkehren in die frühere Bewegungsform bleibt keine wesentliche, stoffliche Änderung zurück.

Nicht nur der geworfene Stein, die in Schwingung versetzte Stimmgabel zeigen alle früheren Eigenschaften, wenn sie wieder zur Ruhe kommen, sondern auch das geschmolzene Eis, das verdampfte Wasser, das geglühte Platin, der elektrisch gemachte Schwefel oder Siegellack und die magnetisirten Stahlstäbe kehren in den ursprünglichen Zustand völlig zurück, wenn die eigentümlichen Arten der Bewegung, in der sie sich befanden, ihnen wieder genommen werden.

Bei chemischen Reaktionen verschwinden Stoffe, und neue erscheinen an ihrer Stelle.

Wesentlich verschieden von diesen physikalischen Vorgängen sind diejenigen Prozesse, bei denen Stoffe mit ihren specifischen Eigenschaften verschwinden und solche an ihrer Stelle erscheinen, die ganz anderer Natur sind. Diese Vorgänge der Stoffveränderung nennen wir chemische Vorgänge oder chemische Reaktionen.

Wenn wir z. B. einen Körper, den wir später unter dem Namen Kalium näher kennen lernen werden, ein silberglänzendes, höchst merkwürdiges Metall, mit Wasser in Berührung bringen, so wird es augenblicklich jedermann klar, dafs hier eine tiefgreifende Veränderung dieser beiden Körper, des Kaliums und des Wassers, vor sich geht. Das auf Wasser geworfene Kalium entzündet sich, brennt mit violetter Flamme, fährt auf der Wasseroberfläche zischend umher, und es entwickelt sich aus dem Wasser gleichzeitig eine Luftart, die, wenn man sie aufsammelt, sich von der atmosphärischen Luft ganz verschieden zeigt; allmählich verschwindet das Kalium ganz, und man hat nun eine Flüssigkeit, welche nicht mehr reines Wasser ist. Sie schmeckt laugenhaft (wie verdünnte Seifensiederlauge) und hat unter anderm die Eigenschaft, das Rot gewisser Pflanzenfarben in Blau, das Gelb anderer in Braun zu verwandeln. Das Kalium ebenso wohl als das Wasser haben, indem sie mit einander in Berührung kamen, eine tiefgreifende Veränderung erfahren, so zwar, dafs daraus ganz neue wesentlich verschiedene Körper entstanden sind.

Jedermann kennt die Veränderung, welche blankes Eisen oder Stahl in Berührung mit feuchter Luft erleidet. Längere Zeit letzterer ausgesetzt, verlieren Eisen und Stahl ihren Glanz. Sie bedecken sich allmählich mit einer braunroten, grobpulverigen Substanz, die wir Rost nennen. Dauert die Einwirkung lange genug, so kann alles Eisen in Rost verwandelt werden.

Rost aber ist nicht mehr Eisen, Rost zeigt keine einzige derjenigen Eigenschaften, welche für das Eisen charakteristisch sind. Hat man das Eisen, bevor die Luft darauf einwirkte, genau gewogen, und man wägt nach der Einwirkung den gebildeten Rost, vorausgesetzt, dafs sämtliches Eisen in Rost verwandelt wäre, so findet man, dafs der Rost schwerer wiegt als das Eisen, eine Thatsache, welche erst verhältnismäfsig spät zu allgemeiner Anerkennung gelangte.

Schon im Altertum gab es freilich naturwissenschaftlich und technisch gebildete Leute, die richtig beobachteten, und denen solche Gewichtsveränderungen nicht entgehen konnten. Sie blieben jedoch in der Minderzahl, und ein Plato, der, als feinfühlender Schöngeist und glänzender Litterat berühmt geworden, sich ohne die gebührende Selbstbeschränkung und ohne die mindeste Kenntnis der namentlich in Ägypten damals schon hoch entwickelten Industrie leider auch ein Urteil in chemischen Dingen anmafste, konnte Glauben finden mit seiner Behauptung: der Vorgang des Rostens bestehe in dem Entweichen eines im metallischen Eisen wirksamen Stoffes. Noch vor 200 Jahren hat Georg Ernst Stahl (1660 bis 1734) eine geistreiche, aber natürlich hinfällige Theorie der Verbrennung, die *Phlogistontheorie,* auf diese falsche Prämisse Platos gegründet.

Phlogistontheorie.

In der That beruht die Bildung des Rostes aber darauf, dafs das Eisen sich mit gewissen in der Luft enthaltenen Stoffen vereinigt und in dieser Verbindung dann das darstellt, was wir Rost nennen: einen vollkommen und bleibend neuen Körper. Es hat sonach das Eisen, indem es zu Rost wurde, eine tiefgreifende Veränderung aller seiner Eigenschaften erfahren.

Wenn wir Eisen in fein verteiltem Zustande, wie es bei den Metallarbeitern als sogenannte Eisenfeile abfällt, mit pulverigem Schwefel in einer Reibschale innig mengen, so erhalten wir am Ende ein Pulver, welches weder die äufseren Eigenschaften der Eisenfeile noch jene des Schwefels zeigt, so dafs man auf den ersten Blick glauben könnte, es sei aus dem Eisen und dem Schwefel infolge ihrer gegenseitigen Einwirkung ein neuer Körper entstanden. Dem ist aber nicht so; denn sobald wir das scheinbar gleichförmige Pulver unter der Lupe oder dem Mikroskope betrachten, können wir ohne Schwierigkeit die einzelnen Schwefelteilchen von den Eisenteilchen unterscheiden und erkennen, dafs, wenngleich sehr fein verteilt, doch der Schwefel Schwefel und das Eisen Eisen geblieben ist. Wenn wir ferner dieses innige Gemenge von Schwefel und Eisen mit Wasser übergiefsen, so sehen wir, dafs der leichtere Schwefel sich in dem Wasser verteilt und allmählich, bei wiederholtem Erneuern und Abgiefsen des Wassers, vom Eisen getrennt werden kann, welches als ein schwererer Körper am Grunde des Gefäfses liegen bleibt.

Ganz anders aber gestaltet sich die Sache, wenn wir das innige Gemenge von Eisen und Schwefel gelinde erwärmen. Dann zeigt sich plötzlich eine sehr glänzende Feuererscheinung, und wenn dieselbe zu Ende ist, so ist in der nun schwarzen, zusammengebackenen Masse kein Eisen und kein Schwefel als solcher mehr enthalten; es ist durch die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander bei erhöhter Temperatur ein ganz neuer Körper entstanden, welcher weder die Eigenschaften des Eisens noch jene des Schwefels, sondern ganz andere, nur ihm eigentümliche Eigenschaften besitzt.

Gebiet der Chemie

In das Gebiet der Chemie fallen also alle jene bei der Einwirkung der Stoffe auf einander stattfindenden Erscheinungen, welche von einer dauernden, tiefgreifenden Veränderung des Wesens der Körper, von einer materiellen Änderung ihrer Qualität begleitet sind, alle diejenigen Veränderungen, welche die Bildung neuer Körper anzeigen.

Alphabet der Chemie.

Wer eine fremde Sprache sich zu eigen machen will, mufs vor allem ihre Elemente, er mufs ihre Schriftzeichen, ihr Alphabet, er mufs ihre Worte kennen lernen. Jede Wissenschaft hat eine ihr eigentümliche Sprache; die Schriftzeichen der Sprache der Naturwissenschaften sind gewisse Grunderscheinungen der Materie. Eine Reihe von Eigenschaften der Materie, eine Reihe von Erscheinungen, welche die Folge der gegenseitigen Einwirkung der Naturkörper auf einander sind, bilden das Alphabet der Chemie. Sowie das Studium jeder Sprache mit dem ihres Alphabetes beginnt, so auch das Studium der Chemie mit dem Studium ihres Alphabetes: gewisser Grunderscheinungen bei der Einwirkung der Körper auf einander. Der Name, welchen man diesen Grunderscheinungen giebt, ist ganz gleichgültig, er ist rein konventionell. Dem, der sie nicht kennt, ist er ein totes Wort, ganz wertlos für das Verständnis; dem, der sie kennt, ist dieser Name, er mag lauten wie er will, ein lebendiger, ein Inbegriff von Erscheinungen und Eigenschaften, die ihm in demselben Augenblicke vor das geistige Auge treten, in welchem er ihn ausspricht oder aussprechen hört. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor sind tote Worte für den, der die Eigenschaften dieser Körper nicht kennt; für den, der sie kennt, sind sie der Inbegriff dieser Eigenschaften.

Aufgabe der Elementar- oder Experimentalchemie.

Es ist die Aufgabe der Elementar- oder Experimentalchemie, den Anfänger mit den Grunderscheinungen bei der gegenseitigen Einwirkung der Körper bekannt zu machen, und zwar so weit es möglich ist durch das Experiment selbst, indem sie diese Erscheinungen wirklich hervorruft und vor Augen führt.

In das Gebiet der Chemie fallen, wie bereits an Beispielen erläutert wurde, eine grofse Anzahl durch die wechselseitige Berührung hervorgerufener Veränderungen der Körper. Da wir aber unmöglich beurteilen können, ob durch die gegenseitige Berührung der Körper eine Veränderung derselben hervorgerufen wurde, wenn uns ihre Eigenschaften vor der Einwirkung unbekannt waren, so hat die Elementarchemie auch die Aufgabe, die Naturkörper überhaupt, ihren Ursprung, ihre Bildung, ihr Vorkommen, ihre allgemeinen Eigenschaften, ihre Zusammensetzung, ihre Gewinnung, endlich ihr Verhalten gegen andere Körper kennen zu lehren.

Die Grenzen der Chemie fallen mit denen der Welt zusammen, in der wir leben; denn wo Körper sind, da wirken sie auch auf einander ein, und eine Menge alltäglich vor unseren Augen stattfindender Vorgänge fällt in den Bereich der Chemie. Das Rauchen jeder Cigarre, das Leuchten der Gasflammen, das Brennen des Öles in unseren Lampen, der Kohlen im Ofen, das Kochen unserer Speisen, das Atmen — es sind Vorgänge, zu deren Verständnis die Chemie allein den Schlüssel liefert. Sehr wichtige Funktionen unseres Lebensprozesses, des Lebensprozesses der Pflanzen, das Wachsen und Gedeihen der letzteren und ihr Verhältnis zum Boden, die Bildung unserer Erdrinde, eine Menge

von Gewerben und Fabrikationszweigen beruhen auf chemischen Gesetzen und Vorgängen. Die Chemie hat daher neben dem allgemeinen Interesse, welches sie darbietet, auch ein besonderes, und dem entsprechend unterscheidet man die allgemeine oder theoretische Chemie von der angewandten. Letztere nennt man auch technische Chemie, insoweit sie die Grundlage der zu mächtiger Entwickelung gelangten chemischen Industrie geworden ist. Diese angewandte Chemie zerfällt wieder in eine Anzahl einzelner Zweige: man unterscheidet z. B. die Technik der chemischen Grofsindustrie im engeren Sinne, welche sich mit der Darstellung der zu Massenartikeln gewordenen Salze, Säuren und Alkalien beschäftigt, von der Hüttenchemie, die sich an den Bergbau anlehnt und die Gewinnung der Metalle und Metallpräparate auf pyrochemischem Wege zum hauptsächlichsten Gegenstande hat. Auch die Farbenchemie, die Parfümchemie, die Nahrungsmittelchemie, die Chemie der pharmaceutischen Präparate und Medikamente, sowie die Chemie der landwirtschaftlichen Produkte sind solche Zweige der angewandten Chemie.

Allgemeine und angewandte Chemie.

In neuerer Zeit werden auch häufig die mit Hülfe des elektrischen Stromes erzeugten chemischen Umwandlungen als besonderes Kapitel unter dem Namen Elektrochemie zusammengefafst. Die Elektrochemie gehört zum Teil zur allgemeinen und theoretischen Chemie, hat aber auch für einige Gebiete der angewandten Chemie, z. B. für die chemische Grofsindustrie und für die Gewinnung der Metalle, eine grofse Bedeutung erlangt.

Auch die allgemeine oder theoretische Chemie zerfällt in eine Reihe von Unterabteilungen. Eine Anzahl von Erscheinungen, die auf dem Grenzgebiete zwischen Chemie und Physik liegen, werden unter dem Namen physikalische Chemie zusammengefafst; aufserdem unterscheidet man als besondere Zweige die analytische Chemie, die physiologische Chemie u. a. m.

Anorganische und organische Chemie.

Eine weitere Unterscheidung der Chemie in anorganische und organische ist eine durch die historische Entwickelung unserer Wissenschaft gerechtfertigte. Die anorganische Chemie betrachtete zunächst die in der unbelebten Natur, dem sogenannten Mineralreiche, vorkommenden Materien, während sich die organische Chemie mit den in der belebten Natur sich findenden Körpern, mit den durch den Lebensprozefs der Pflanzen und Tiere gebildeten und andern aus diesen sich ableitenden Stoffen beschäftigte. Als man dann einsah, dafs durch diesen Lebensprozefs wesentlich neue Bedingungen für den chemischen Umsatz durchaus nicht geschaffen werden, hat man doch aus Zweckmäfsigkeitsgründen die Sitte beibehalten, die grofse Schar komplizirter Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen, welche zum Teil im Pflanzen- und Tierkörper eine wichtige Rolle spielen, als „organische Körper“ gesondert zu behandeln.

Etymologie des Wortes Chemie.

Die Abstammung und Bedeutung des Wortes „Chemie“ ist bis jetzt nicht mit voller Sicherheit festgestellt worden. Man hat an die griechischen Worte *χέω*, *cheo*, ich giefse, und *χυμός*, *chymos*, der Saft, gedacht; es ist aber sehr unwahrscheinlich, dafs dieses Wort, welches bei altgriechischen Schriftstellern in den Formen *χημία*, *χημεία*, *χημευτική* vorkommt, wirklich griechischen Ursprungs ist. Viel wahrscheinlicher ist die zuerst von Alexander v. Humboldt ausgesprochene Ansicht, dass das Wort „Chemie“ von der Benennung abzuleiten sei, welche die Ägypter ihrem Lande gaben. Ägypten heifst nämlich *Chemi*, *Cham* oder *Chami*, das Land der schwarzen Erde, wie auch noch jetzt im Koptischen *cham* schwarz heifst. Chemie wäre sonach die Wissenschaft von *Chemi* oder dem schwarzen Lande, die Wissenschaft Ägyptens, des Landes, in welchem Chemie in der That mit besonderem Eifer betrieben wurde [1]). Als die Araber die Erbschaft des alten Industrielandes Ägypten übernahmen, wurde dem Namen unserer Wissenschaft der arabische Artikel vorgesetzt; sie hiefs von da an das Mittelalter hindurch Alchemie oder auch Alchymie. Später kehrte man zu dem einfachen Namen Chemie zurück.

Grundgesetze des chemischen Umsatzes.

Bei den physikalischen Vorgängen bleibt das Gewicht der untersuchten Stoffe stets dasselbe. Anders bei chemischen Reaktionen. Wir wollen zwei einfache Fälle chemischer Umsetzung näher betrachten.

Das Magnesium ist ein weifses, leichtes Metall, welches durch seine Verwendung in der Photographie und in der Feuerwerkerei bekannt ist. Nähern wir ein Stück Magnesiumband einer Flamme, so verbrennt es mit lebhaftem Glanze und verwandelt sich in ein lockeres, weifses Pulver, welches man gebrannte Magnesia zu nennen pflegt.

Das „rote Präcipitat“ oder Quecksilberoxyd ist ein hochrotes, schweres Pulver. Erhitzen wir es stark in einem Reagirrohre oder in einer kleinen Retorte, so verschwindet das rote Pulver schliefslich vollständig, indem sich an den kälteren Teilen des Glases Tropfen von metallischem Quecksilber niederschlagen.

Bei chemischen Reaktionen treten Gewichtsveränderungen ein.

In beiden Fällen ist der chemische Umsatz mit einer starken Gewichtsveränderung verbunden. Sammelt man die freilich sehr leicht verstäubende weisse Magnesia ohne Verlust, so erhält man aus 3 g Magnesium 5 g gebrannte Magnesia; von dem Quecksilberoxyd liefern dagegen 27 g nur 25 g Quecksilbermetall. Im ersten Falle ist eine starke Gewichtsvermehrung, im zweiten eine Gewichtsverminderung eingetreten, und die nähere Untersuchung zeigt, dafs bei der Verbrennung des Magnesiums aufser dem Magnesiummetall (3 g) auch noch eine gewisse Menge Sauerstoff der Luft (2 g) verschwunden, im zweiten Falle aber neben dem metallischen Quecksilber (25 g) auch noch eine

[1]) Auch das deutsche Wort „Schwarzkunst“ hat man auf denselben Ursprung zurückführen wollen, aber wohl mit Unrecht. Aus Nekromantie (der Kunst der Totenbeschwörung) scheint vielmehr lediglich durch Mifsverständnis das Wort „Nigromantie“ entstanden zu sein, welches dann mit „Schwarzkunst“ verdeutscht wurde.

gewisse Menge Sauerstoffgas (2 g) entstanden ist. Merkwürdigerweise lehrt nun die Erfahrung, dafs diese beiden Arten von Umsetzungen die einfachsten sind, welche in der Chemie vorkommen. Anscheinend wäre es doch ein sehr viel einfacherer Prozefs, wenn ein Körper verschwände und nur ein neuer Stoff an dessen Stelle aufträte; dies beobachtet man aber äufserst selten, meist nur bei höchst komplizirt zusammengesetzten Substanzen. In der Regel verschwinden mindestens zwei verschiedene Stoffe, wenn sich ein neuer Stoff bildet, oder wenn nur ein Stoff verschwindet, wie bei der Erhitzung des Quecksilberoxyds, so treten an dessen Stelle mindestens zwei neue Stoffe auf (das Quecksilbermetall und der Sauerstoff).

Wie gestalten sich die einfachsten chemischen Prozesse?

Dieser Umstand verdient als die erste grundlegende Erkenntnis über die Natur der chemischen Umsetzung ganz besonders hervorgehoben zu werden, denn im Verein mit den gleich zu besprechenden Gewichts- und Volumverhältnissen bildet dieser Thatbestand den sichersten Beweis für die Richtigkeit der Atomlehre, von deren Notwendigkeit bereits viele Beobachtungen mehr physikalischer Art, namentlich bei den Gasen und Dämpfen, uns überzeugt haben (S. 33 bis 42).

Synthetische und analytische Prozesse.

Wir haben also bereits bei den einfachsten chemischen Reaktionen zwei Arten wohl von einander zu unterscheiden:

1. aus zwei Stoffen bildet sich ein neuer Stoff (synthetischer Prozefs);
2. aus einem Stoff bilden sich zwei neue Stoffe (analytischer Prozefs).

Die Bildung der weifsen Magnesia aus Magnesium und Sauerstoff ist also ein synthetischer Prozefs, die Entstehung des Quecksilbers und des Sauerstoffs aus dem roten Präcipitat dagegen ein analytischer Prozefs; Magnesium und Sauerstoff vereinigen sich zu weifser Magnesia, rotes Präcipitat zerfällt in Quecksilber und Sauerstoff. Die Gewichte des Magnesiums (3 g) und des Sauerstoffs (2 g) stehen in dem festen Verhältnisse 3 : 2 und sind zusammen gleich demjenigen der Magnesia (5 g), woraus sich für synthetische Prozesse folgendes Gesetz ergiebt:

Die Gewichte der sich zu einem neuen Stoffe vereinigenden Substanzen stehen zu einander sowie zu dem Gewichte des gebildeten Stoffes in einem unveränderlichen Verhältnisse.

Bei analytischen Prozessen zeigen sich ganz analoge Gesetzmäfsigkeiten; bei der als Beispiel angeführten Reaktion werden stets aus 27 g Quecksilberoxyd gerade 25 g Quecksilber und 2 g Sauerstoffgas erhalten, und allgemein gilt das Gesetz:

Die Gewichte der aus einem Stoffe gebildeten neuen Stoffe stehen zu einander sowie zu dem Gewichte des ursprünglichen Stoffes in einem unveränderlichen Verhältnisse.

Denken wir uns eine gröfsere Reihe von auf einander folgenden teils synthetischen, teils analytischen Prozessen, und greifen wir aus der Anzahl der in diese Reaktionen eintretenden Stoffe beliebig einen heraus und ebenso einen aus der Zahl der entstandenen Stoffe, so können wir die erläuterten Gesetzmäfsigkeiten in folgende allgemeine Form fassen:

> Entsteht aus einem Stoffe durch chemische Umsetzung ein neuer, so steht das Gewicht des ursprünglichen Stoffes zu demjenigen des entstandenen in einem unveränderlichen Verhältnisse.

Die schärfsten Beweise für die Richtigkeit dieser Sätze hat der belgische Chemiker Stas durch eine Reihe bewundernswerter Untersuchungen erbracht. Derselbe Forscher, sowie auch neuerdings Landolt, hat sehr genaue Beobachtungen darüber angestellt, dafs die Summe der Gewichte vor einer chemischen Reaktion gleich der Summe der Gewichte nach derselben ist. Also bewährt sich auch bei chemischen Umsetzungen das allgemein gültige Gesetz von der Erhaltung der Materie (Unzerstörbarkeit und Unerschaffbarkeit des wägbaren Stoffes).

Erhaltung der Materie.

Wir haben oben bereits zwei Arten von chemischen Prozessen kennen gelernt, nämlich die analytischen oder zerlegenden Prozesse einerseits und die synthetischen oder aufbauenden Prozesse andererseits. Während wir durch synthetische Prozesse immer zu komplizirteren Körpern gelangen, liefern uns die analytischen Prozesse Stoffe, welche einfacherer Natur sind als das Ausgangsmaterial. Das Bleisulfat läfst sich z. B. in Bleiglätte und Schwefeltrioxyd spalten, die Bleiglätte wieder in Blei und Sauerstoff, das Schwefeltrioxyd in Schwefel und Sauerstoff. Bald gelangen wir aber zu einer Grenze: wir erhalten Stoffe, welche sich analytischen Prozessen nicht mehr unterwerfen lassen, also chemisch nicht mehr zerlegt werden können. Diese Stoffe, von denen es nur eine ganz beschränkte Anzahl giebt, bezeichnen wir als Grundstoffe oder Elemente. Man kennt gegenwärtig 77 solcher chemischer Elemente, hat aber Grund anzunehmen, dafs die Zahl der wirklich vorhandenen chemischen Elemente etwas gröfser ist. Die Thatsache nämlich, dafs noch in den letzten Jahren neue chemische Elemente entdeckt worden sind, welche sich durch die Seltenheit ihres Vorkommens bis dahin der Wahrnehmung entzogen hatten, läfst darauf schliefsen, dafs auch in der Zukunft noch weitere Entdeckungen seltener Elemente bevorstehen (vergl. hierüber auch das Kapitel über das periodische System der Elemente am Schlusse dieses Buches). Wir können demnach die Zahl der auf der Erde vorhandenen Elemente auf ungefähr 100 schätzen, eine genaue Zahl läfst sich bis jetzt nicht angeben. Die Namen der bisher bekannten Elemente, mit den als Abkürzung benutzten Zeichen und mit den Zahlen, welche die Gewichte ihrer kleinsten Teile oder Atome angeben, sind in der nachstehenden Tabelle in alphabetischer Ordnung zusammengestellt.

Elemente und Verbindungen.

Name des Elementes	Zeichen	Atom-gewicht	Name des Elementes	Zeichen	Atom-gewicht
Aluminium	Al	26,91	Nickel	Ni	58,41
Antimon	Sb	119,52	Niob (Kolumbium)	Nb	93,02
Argon	Ar	39,70	Osmium	Os	189,55
Arsen	As	74,45	Palladium	Pd	106,00
Baryum	Ba	136,39	Phosphor	P	30,75
Beryllium	Be	9,01	Platin	Pt	193,41
Blei	Pb	205,36	Praseodym	Pr	139,41
Bor	B	10,86	Quecksilber	Hg	198,50
Brom	Br	79,34	Rhodium	Rh	102,23
Cadmium	Cd	111,55	Rubidium	Rb	84,75
Cäsium	Cs	131,89	Ruthenium	Ru	100,91
Calcium	Ca	39,76	Samarium	Sa	149,20
Cer	Ce	138,00	Sauerstoff	O	15,88
Chlor	Cl	35,18	Scandium	Sc	43,78
Chrom	Cr	51,74	Schwefel	S	31,83
Eisen	Fe	55,60	Selen	Se	78,58
Erbium	Er	164,70	Silber	Ag	107,11
Fluor	F	18,91	Silicium	Si	28,18
Gadolinium	Gd	155,57	Stickstoff	N	13,93
Gallium	Ga	69,50	Strontium	Sr	86,95
Germanium	Ge	71,93	Tantal	Ta	181,45
Gold	Au	195,74	Tellur	Te	127,10
Helium	He	4,00	Terbium	Tb	158,80
Indium	In	113,10	Thallium	Tl	202,61
Iridium	Ir	191,66	Thor	Th	230,80
Jod	J	125,89	Thulium	Tu	169,40
Kalium	K	38,82	Titan	Ti	47,79
Kobalt	Co	59,07	Uran	U	237,77
Kohlenstoff	C	11,91	Vanadin	V	50,99
Krypton	Kr	81,60	Wasserstoff	H	1,00
Kupfer	Cu	63,12	Wismut	Bi	206,54
Lanthan	La	137,59	Wolfram	W	183,00
Lithium	Li	6,97	Xenon	Xe	128,00
Magnesium	Mg	24,10	Ytterbium	Yb	171,88
Mangan	Mn	54,57	Yttrium	Y	88,35
Molybdän	Mo	95,26	Zink	Zn	64,91
Natrium	Na	22,88	Zinn	Sn	118,10
Neodym	Nd	142,52	Zirkon	Zr	89,72
Neon	Ne	20,30			

Unsichere Elemente. Unsichere Elemente sind das Victorium, mit dem von Crookes vermuteten Atomgewichte 117, das Radium (Atomgewicht 146?), das Polonium (Curie) und Actinium (Debierne) als angebliche Bestandteile radioaktiver Substanzen, ferner das dem Cer und Lanthan ähnliche Decipium, das Lucium (Schützenberger), das Russium (Chruschtschoff), das

Dysprosium und das Holmium. Endlich glaubt Lecoq de Boisbaudran aus dem Terbium ein neues Element abgeschieden zu haben, welches er mit $Z\alpha$ bezeichnet; wenn diese Beobachtung zutreffend ist, würde das Terbium als Grundstoff zu streichen sein. Für das nach Entfernung von $Z\alpha$ übrigbleibende Element schlägt Lecoq de Boisbaudran statt dessen die Bezeichnung $Z\beta$ vor.

Angebliche Grundstoffe.

Derartige auf spärliches Material gegründete Angaben sind aber mit grofser Vorsicht aufzunehmen, da selbst ausgezeichnete Forscher sich bei Ankündigung neuer Grundstoffe nicht selten geirrt haben. So wurde das Didym nicht nur von Mosander 1842 als neuer Grundstoff beschrieben, sondern auch von Marignac, Hermann, Cleve, sowie von Hillebrand und Norton ziemlich eingehend untersucht, bis endlich Auer von Welsbach fand, dafs die anscheinend einheitlichen Didymsalze aus einer Mischung grüner Praseodymsalze mit den amethystfarbenen Neodymsalzen bestehen. Chruschtschoff will sogar noch ein Glaukodym daraus isolirt haben. Ferner ist das Mosandrium später als ein Gemenge von Terbium, Gadolinium und Samarium erkannt worden; das Krüfs'sche Gnomium war wohl einfach Magnesium und das von Brugh angekündigte Ätherion nach den unabhängigen Untersuchungen von Crookes und von Dorn gar nur Wasserdampf.

Alle übrigen chemischen Stoffe, aufser den 77 in obiger Tabelle enthaltenen, werden als Verbindungen derjenigen Grundstoffe bezeichnet, aus denen sie sich durch synthetische Prozesse bilden, und in die sie durch analytische Prozesse gespalten werden können. So sind wir z. B. berechtigt, die oben erwähnte weifse Magnesia eine Verbindung von Magnesium und Sauerstoff zu nennen, weil sie sich aus diesen beiden Elementen durch eine synthetische Reaktion bildet; mit demselben Rechte nennen wir aber auch das rote Präcipitat eine Verbindung von Quecksilber und Sauerstoff, weil es durch eine analytische Reaktion in diese beiden Elemente zerfällt.

Es giebt verschiedene Arten synthetischer Prozesse: Addition, Substitution

Die Grundstoffe, welche durch keinen analytischen Prozefs zerlegt werden können, unterscheiden sich auch bei synthetischen Reaktionen sehr wesentlich von den chemischen Verbindungen. Wirken zwei Grundstoffe auf einander ein, so entsteht eine Verbindung, wie z. B. die Magnesia aus Magnesiummetall und Sauerstoff. Wirkt dagegen ein Grundstoff auf eine Verbindung ein, so kann zwar auch eine einfache Addition eintreten, dies ist aber nur ein seltener Fall. In der Regel tritt eine Substitution ein, welche zur Bildung von zwei verschiedenen Stoffen Veranlassung giebt. Das ist sehr wichtig für die Entscheidung der Frage, ob ein chemischer Stoff als Verbindung oder als Element zu bezeichnen ist.

So hat es z. B. sehr lange gedauert, bis man gelernt hat, die Flufssäure in ihre Elemente (Fluor und Wasserstoff) zu zerlegen; die Flufssäure setzte jedem analytischen Prozesse, den man mit ihr auszuführen bestrebt war, den hartnäckigsten, erst neuerdings durch Moissan überwundenen Widerstand entgegen. Trotzdem ist es keinem Chemiker eingefallen, die Flufssäure als einen Grundstoff zu bezeichnen; denn wenn man Natriummetall auf die Flufssäure einwirken läfst, so entsteht nicht etwa eine Verbindung der Flufssäure mit Natrium, sondern das Natrium ersetzt den Wasserstoff in der Flufssäure, und durch diesen Substitutionsvorgang entstehen gleichzeitig zwei verschiedene Stoffe: Wasserstoffgas neben Fluornatrium.

und doppelter Umsatz.

Auch wenn zwei Verbindungen auf einander einwirken, kann eine komplizirtere Verbindung das ausschliefsliche Reaktionsprodukt sein; in den meisten Fällen tritt aber doppelte Umsetzung ein, welche wieder zur Bildung zweier verschiedener Stoffe führt.

So bildet sich aus Chlorsilber und Jodkalium Jodsilber und Chlorkalium, aus Quecksilberoxyd und Zinkchlorid Quecksilberchlorid und Zinkoxyd, aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure Schwefel und Wasser, aus Bleiglätte und Bleiglanz metallisches Blei und Schwefeldioxyd.

Grundstoffe verhalten sich bei chemischen Reaktionen ganz anders als Verbindungen.

Das Merkmal der Grundstoffe im Gegensatz zu den Verbindungen besteht also darin, dafs ein Element analytischen Prozessen gar nicht unterworfen werden kann, und dafs zwei Elemente, einem synthetischen Prozesse unterworfen, stets nur zur Bildung eines neuen Stoffes führen, welcher nie ein Element, sondern stets nur eine Verbindung sein kann.

Eine scheinbare Ausnahme von dem Satze, dafs bei der Verbindung zweier Elemente nur ein neuer Stoff entsteht, wird auf Seite 56 durch das Gesetz der multiplen Proportionen erklärt werden.

Verbreitung der chemischen Elemente.

Hinsichtlich der Häufigkeit ihres Vorkommens sind die chemischen Elemente von einander ganz aufserordentlich verschieden. Nachstehende Tabelle, die sich im wesentlichen auf die Berechnungen von F. W. Clarke stützt, giebt ein Bild von der Verbreitung der 18 häufigsten Grundstoffe:

	Feste Erdkruste	Weltmeer	Mittel, einschliefslich der Atmosphäre
Sauerstoff	47,29 Proc.	85,79 Proc.	49,98 Proc.
Silicium	27,21 "	— "	25,30 "
Aluminium	7,81 "	— "	7,26 "
Eisen	5,46 "	— "	5,08 "
Calcium	3,77 "	0,05 "	3,51 "
Magnesium	2,68 "	0,14 "	2,50 "
Natrium	2,36 "	1,14 "	2,28 "
Kalium	2,40 "	0,04 "	2,23 "
Wasserstoff	0,20 "	10,67 "	0,94 "
Titan	0,33 "	— "	0,30 "
Kohlenstoff	0,22 "	— "	0,21 "
Chlor	0,01 "	2,08 " [1]	0,15 "
Phosphor	0,10 "	— "	0,09 "
Mangan	0,08 "	— "	0,07 "
Schwefel	0,03 "	0,09 "	0,04 "
Baryum	0,03 "	— "	0,03 "
Stickstoff	0,01 "	— "	0,02 "
Chrom	0,01 "	— "	0,01 "
	100,00 Proc.	100,00 Proc.	100,00 Proc.

[1]) Einschliesslich 0,008 Proc. Brom.

In dieser Tabelle über die chemische Zusammensetzung unserer Erde sind alle diejenigen Mengen, welche weniger als $^1/_{100}$ Proz. der gesamten Erdmasse betragen, vernachlässigt. Auch im übrigen sind die Zahlen, die grofsenteils auf Schätzung beruhen, nur als angenäherte und nicht absolut feststehende zu betrachten. Aber auch mit dieser Einschränkung bleibt die Zusammenstellung sehr lehrreich. Sie zeigt, dafs ein einziges Element, der Sauerstoff, dem Gewichte nach fast die Hälfte aller dem Menschen zugänglichen Stoffmassen ausmacht, und ein zweites Element, das Silicium, wieder mehr als die Hälfte des noch übrig bleibenden Anteils. Nach ganzen Prozenten nehmen dann nur noch die sechs Metalle Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium an der Zusammensetzung unserer Erdrinde teil, während die übrigen genannten Grundstoffe nur Zehntelprozente oder gar nur Hundertstelprozente des Ganzen ausmachen. Im Ganzen finden aber nur 18 Elemente in der Tabelle Platz, während die übrigen 59 Elemente alle zusammengenommen noch nicht $^1/_{100}$ Prozent vom Gewicht der Erdkruste ausmachen. Diese so aufserordentlich ungleichmäfsige Häufigkeit der Elemente macht es verständlich, dafs diejenigen Grundstoffe, welche nur ganz sporadisch und in minimalen Mengen auftreten, erst sehr spät entdeckt worden sind und zum Teil noch der genauen Charakterisirung harren (vergl. S. 50).

Stöchiometrie.

Nachdem wir die Erkenntnis gewonnen haben, dafs sich unter den chemischen Körpern Grundstoffe befinden, welche nach ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften streng von den Verbindungen zu unterscheiden sind, erscheinen die auf S. 48 erörterten Gesetzmäfsigkeiten des chemischen Umsatzes in einem neuen Lichte. Die Gewichtsmengen, in denen sich die Elemente mit einander vereinigen, gewinnen ein ganz besonderes theoretisches Interesse insofern, als sie uns über die speciellen Eigenschaften der Elemente etwas Bestimmtes aussagen, und ein hervorragendes praktisches Interesse knüpft sich gleichzeitig an die Frage: wieviel von einem bestimmten Grundstoffe mufs angewendet werden, um eine gewisse Menge einer Verbindung zu erhalten?

Stöchiometrisches Grundgesetz:

Derjenige Teil unserer Wissenschaft, welcher über die Gewichtsverhältnisse beim chemischen Umsatze Auskunft giebt, wird als Stöchiometrie bezeichnet (vom griechischen στοιχεῖον, *stoicheion*, der Bestandteil). Der Grundsatz der Stöchiometrie leitet sich direkt von den auf S. 48 entwickelten Grundregeln des chemischen Umsatzes ab, stützt sich ebenso wie jene ausschliefslich auf die durch tausendfältige experimentelle Prüfung gewonnenen Erfahrungsthatsachen und lautet:

Alle Körper vereinigen sich in bestimmten unveränderlichen Gewichtsverhältnissen zu chemischen Verbindungen.

Das Gewichtsverhältnis der in einer chemischen Verbindung enthaltenen Bestandteile ist ein unveränderliches; wenn Körper sich zu neuen zusammengesetzten Körpern vereinigen, so geschieht dies stets nach bestimmten, unveränderlichen relativen Gewichtsmengen ihrer Bestandteile.

Gerade in dieser Unveränderlichkeit der Gewichtsverhältnisse der Bestandteile liegt ein sehr bezeichnender Unterschied einer chemischen Verbindung und eines Gemenges, in welchem die Bestand-

teile in veränderlichen, ganz unbestimmten und willkürlichen Verhältnissen zugegen sein können.

So vereinigen sich Chlor und Wasserstoff, zwei Elemente, zu einer chemischen Verbindung, welche wir Chlorwasserstoff nennen. Bestimmen wir das Gewichtsverhältnis, in welchem die beiden Elemente in dieser Verbindung enthalten sind, so finden wir es, wir mögen den Chlorwasserstoff analysiren, so oft wir wollen, stets unveränderlich: stets vereinigen sich zu 36,2 Gewichtsteilen Chlorwasserstoff 1 Gewichtsteil Wasserstoff und 35,2 Gewichtsteile Chlor. Im Zinnober, einer Verbindung von Quecksilber und Schwefel, sind die beiden Elemente stets in dem Gewichtsverhältnis von 4 Gewichtsteilen Schwefel auf 25 Gewichtsteile Quecksilber enthalten.

Das Gewichtsverhältnis, in welchem die Bestandteile sich in einer chemischen Verbindung finden, ist aber auch dasjenige, in welchem allein die chemische Vereinigung der Bestandteile zu der neuen chemischen Verbindung erfolgt.

Bringen wir daher, wenn wir chemische Verbindungen erzeugen wollen, ihre Bestandteile unter sonst geeigneten Bedingungen genau in dem richtigen Gewichtsverhältnisse zusammen, so vereinigen sie sich geradeauf. Wenn wir also z. B. Chlorwasserstoff erzeugen wollen, so müssen wir auf 35,2 Gewichtsteile Chlor 1 Gewichtsteil Wasserstoff nehmen oder, was dasselbe ist, auf 70,4 Gewichtsteile Chlor 2 Gewichtsteile Wasserstoff u. s. f. Was geschieht aber, wird man vielleicht fragen, wenn man zwei Körper, die sich mit einander zu einer chemischen Verbindung vereinigen können, nicht in den Gewichtsverhältnissen zusammenbringt, in welchen allein die Vereinigung erfolgt? Es vereinigen sich dann nur solche Mengen der Bestandteile, welche dem gedachten Gewichtsverhältnisse entsprechen, und das übrige bleibt unverbunden.

Wenn wir z. B. 2 Gewichtsteile Wasserstoff mit 35,2 Gewichtsteilen Chlor zusammenbringen, so vereinigt sich 1 Gewichtsteil Wasserstoff mit den 35,2 Gewichtsteilen Chlor, und 1 Gewichtsteil Wasserstoff bleibt übrig. Nehmen wir auf 1 Gewichtsteil Wasserstoff 38,7 Gewichtsteile Chlor, so bleiben 3,5 Gewichtsteile Chlor unverbunden.

Man hat aber stets festzuhalten, dafs die Gewichtszahlen, in welchen sich die Körper mit einander vereinigen, keine absoluten, sondern nur relative, d. h. Verhältniszahlen sind, dafs man daher, um Chlorwasserstoff zu bilden, nicht nötig hat, gerade 1 g Wasserstoff und 35,2 g Chlor zu nehmen, sondern nur Gewichtsmengen, welche diesem Verhältnis entsprechen. Wenn man 35,2 kg Chlor mit 1 kg Wasserstoff zusammenbringt, so erhält man daraus 36,2 kg Chlorwasserstoff. Nimmt man 70,4 kg Chlor und 2 kg Wasserstoff, so erhält man 72,4 kg Chlorwasserstoff; nimmt man $2^3/_4$ kg Wasserstoff und $97^1/_4$ kg Chlor, so erhält man 100 kg Chlorwasserstoff.

Alles hier Gesagte gilt natürlich nicht blofs von den beispielsweise angeführten chemischen Verbindungen, sondern von allen überhaupt.

Eine weitere Betrachtung der gewichtlichen Gesetzmäfsigkeiten bei chemischen Vorgängen ergiebt, dafs:

Die Gewichtsmengen, in welchen sich die Elemente mit einander vereinigen, dieselben sind, in welchen sie sich in Verbindungen gegenseitig vertreten, oder dazu in einem einfachen Verhältnis stehen.

Das Gewichtsverhältnis, in welchem sich die Körper vereinigen, ist auch dasjenige, in welchem sie sich in Verbindungen gegenseitig vertreten, oder steht dazu in einem einfachen Verhältnis.

Wasserstoff und Jod vereinigen sich in dem Verhältnis von 1 Gewichtsteil Wasserstoff und 125,9 Gewichtsteilen Jod zu einer Verbindung, die wir Jodwasserstoff nennen; lassen wir auf diesen Körper Chlor einwirken, ein Element, von welchem sich 35,2 Gewichtsteile mit 1 Gewichtsteil Wasserstoff vereinigen, so beobachten wir in der That, daſs an die Stelle der 125,9 Gewichtsteile Jod 35,2 Gewichtsteile Chlor treten, welche sich mit dem 1 Gewichtsteile Wasserstoff zu Chlorwasserstoff vereinigen.

Die Zahlen 125,9 und 35,2 drücken das Gewichtsverhältnis aus, in welchem sich Jod und Chlor mit Wasserstoff vereinigen. 35,2 Gewichtsteile sind aber zugleich die Gewichtsmenge Chlor, welche erforderlich ist, um 125,9 Gewichtsteile Jod aus Verbindungen auszuscheiden. 35,2 Gewichtsteile Chlor und 125,9 Gewichtsteile Jod sind endlich die Gewichtszahlen, in denen sich Jod und Chlor mit einander vereinigen können.

Kennt man sonach das Gewichtsverhältnis, in welchem sich ein Element mit den übrigen verbindet, so kennt man damit auch die Gewichtsverhältnisse, in welchen sich alle übrigen unter sich verbinden oder vertreten können.

Den einfachsten Ausdruck für diese Gewichtsverhältnisse erhält man, wenn man ein Element konventionell = 1 setzt und die Gewichtsmengen der übrigen Elemente damit vergleicht, welche sich mit diesem einen Gewichtsteile der angenommenen Einheit vereinigen.

Die Zahlen, welche man erhält, wenn man ein Element als Einheit annimmt und vergleicht, welche kleinsten Gewichtsmengen der übrigen Elemente sich mit dieser als Einheit angenommenen Gewichtsmenge vereinigen, nennt man Verbindungsgewichte, und zwar deshalb, weil diese Zahlen das Gewichtsverhältnis anzeigen, in welchem sich die Elemente unter einander verbinden.

Verbindungsgewichte.

Nach dem bisher Mitgeteilten entsteht von selbst die Frage: Verbinden sich zwei Elemente stets nur in einem einzigen Gewichtsverhältnisse zu einer und derselben Verbindung, oder giebt es nicht auch Fälle, wo zwei Elemente sich mit einander in mehreren Gewichtsverhältnissen zu natürlich verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigen können, wo also die Verschiedenheit der Verbindungen nicht durch die qualitative Verschiedenheit der Bestandteile, sondern durch das verschiedene Gewichtsverhältnis derselben bedingt wird?

Auch auf diese Frage giebt die Erfahrung genügende Antwort.

Zwei Elemente können sich unter ungleichen Umständen in mehr als einem Gewichtsverhältnisse zu natürlich verschiedenen Verbindungen vereinigen. Betrachtet man aber diese verschiedenen Gewichtsverhältnisse näher, so findet man stets, daſs sie einfache Multipla des kleinsten Gewichtsverhältnisses darstellen.

Gesetz der multiplen Proportionen.

Dieses Gesetz der multiplen Proportionen läfst sich sehr anschaulich durch die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff und mit dem Sauerstoff erläutern. Mit ein und derselben Menge Stickstoff (14 g) sind im Ammoniak 3 g Wasserstoff vereinigt, im Hydrazin 2 g, im Ammoniumnitrid (stickwasserstoffsaurem Ammonium) dagegen nur 1 g Wasserstoff. Mit dem Sauerstoff giebt der Stickstoff nicht weniger als fünf verschiedene chemische Verbindungen nach folgenden Verhältnissen:

14 g Stickstoff auf 8 g Sauerstoff im Stickoxydul
14 g Stickstoff auf 16 g Sauerstoff im Stickoxyd,
14 g Stickstoff auf 24 g Sauerstoff im Salpetrigsäureanhydrid,
14 g Stickstoff auf 32 g Sauerstoff im Stickstoffdioxyd,
14 g Stickstoff auf 40 g Sauerstoff im Salpetersäureanhydrid.

Jede dieser fünf Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff besitzt andere Eigenschaften, weil die Mengen von Sauerstoff, welche mit ein und derselben Menge von Stickstoff vereinigt sind, verschieden sind. Diese Sauerstoffmengen stehen aber, wie man sofort sieht, zu einander in dem einfachen Verhältnis:

$$1 : 2 : 3 : 4 : 5.$$

Der Schwefel giebt drei verschiedene Verbindungen mit dem Chlor:

31,8 g Schwefel können 35,2 g Chlor zu Einfach-Chlorschwefel,
31,8 g Schwefel können 70,4 g Chlor zu Zweifach-Chlorschwefel,
31,8 g Schwefel können endlich auch 140,8 g Chlor zu Vierfach-Chlorschwefel binden.

Diese Gewichte von Chlor, welche sich mit derselben Menge von Schwefel zu vereinigen vermögen, stehen zu einander ganz genau in der einfachen Proportion 1 : 2 : 3.

Wie bei diesen Beispielen, so verhält es sich in allen Fällen. So komplizirt auch an sich das Gewichtsverhältnis sein mag, in welchem sich zwei Elemente mit einander vereinigen, die einfachsten Proportionen ergeben sich sofort, sobald wir in der Lage sind, mehrere verschiedene Verbindungen zweier Elemente vergleichen zu können. Dabei ist noch besonders zu betonen, dafs das Gesetz der multiplen Proportionen mit absoluter Genauigkeit gilt.

Wir haben oben der Kürze halber angegeben, dafs in den Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs auf 1, 2 oder 3 g Wasserstoff immer 14 g Stickstoff enthalten seien; die genaue Zahl ist aber nicht 14,00, sondern 13,93 g (vergl. S. 61). Auch das Gewichtsverhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff in den fünf oben genannten Stickoxyden läfst sich in Wirklichkeit nicht durch einfache runde Zahlen wiedergeben; der genaue Sauerstoffgehalt ist etwas geringer, wie bereits Stas mit aller Schärfe nachgewiesen hat. Im Stickoxydul sind nach den neuesten Untersuchungen auf 13,93 g Stickstoff nur 7,94 g Sauerstoff enthalten. Gleichzeitig hat sich aber auch gezeigt, dafs im Stickoxyd auf 13,93 g Stickstoff genau 15,88 g Sauerstoff, im Salpetrigsäureanhydrid 23,82 g, im Stickstoffdioxyd 31,76 g, im Salpetersäureanhydrid 39,70 g Sauerstoff enthalten sind. Diese weniger einfachen fünf Sauerstoffgewichte, für die wir der Kürze wegen in den oben gegebenen Beispielen ganze Zahlen

gesetzt haben, stehen aber unter einander ganz genau in demselben einfachen Verhältnisse wie die abgerundeten Zahlen.

Das Gesetz der multiplen Proportionen ist auf Grund der Atomlehre aufgefunden worden, und erst auf Grund dieser Lehre sind plötzlich die ungeheuren Schwierigkeiten verschwunden, welche die bis jetzt erörterten chemischen Thatsachen dem Verständnis entgegenstellten. Die Thatsachen haben somit zur Annahme der Atomlehre gezwungen.

Atomistisch-molekulare Theorie.

Konstitution der Materie.

Die Frage nach der Konstitution der Materie steht in der neuesten Zeit ebenso im Mittelpunkte des allgemein wissenschaftlichen Interesses wie bereits im klassischen Altertum. Im wesentlichen kommen nur zwei grundverschiedene Anschauungen über den Bau der Materie in Betracht. Nach der einen, welche im Altertum von Anaxagoras vertreten wurde, ist die Materie unbegrenzt teilbar, und die Teile homogener Stoffe gleichen in jeder Hinsicht dem Ganzen, wie weit man sich auch die Teilung fortgesetzt denken möge.

Anaxagoras und Demokrit.

Diese Theorie des Anaxagoras war aufgestellt worden im Gegensatz zu den Angaben des klassischen Naturforschers Demokrit, welcher lehrte, dafs alle Körper aus sehr kleinen Teilen von endlicher Gröfse bestehen, welche durch verhältnismäfsig grofse leere Zwischenräume von einander getrennt sind. Er nannte diese kleinen, nicht mehr zerlegbaren Teilchen Atome (von dem griechischen τέμνω, *temno*, ich schneide, mit vorgesetztem α privativum) und lehrte weiter, dafs es verschiedene Atome giebt, die bestimmte Gestalt und verschiedene Gewichte besitzen.

Entwickelung der Atomlehre im Altertum und in der Neuzeit.

Diese Atomlehre des Demokrit ist im Altertum von Epikur und Lukrez, im Beginn des 17. Jahrhunderts namentlich durch Sennert und Gassendi weiter gepflegt und zu Anfang des 19ten Jahrhunderts von Dalton in seinem „Neuen System der chemischen Philosophie (New system of chemical philosophy)“ für die stöchiometrischen Beziehungen der modernen Chemie verwertet worden. Seitdem sind Avogadro, Maxwell und van't Hoff die bedeutendsten Vertreter und Förderer der Atomlehre gewesen. Es hat sich als unmöglich herausgestellt, auf Grund der Homöomerie (ὁμοιομερία) des Anaxagoras oder auf Grund irgend einer anderen von der Atomlehre Demokrits abweichenden Grundanschauung aus die chemischen Thatsachen zu erklären. Schon die Grundgesetze des chemischen Umsatzes, die wir auf Seite 47 bereits ohne jede theoretische Voraussetzung abgeleitet haben, spotten jedes derartigen Versuches und können daher als vollgültige Beweise für die Richtigkeit der Atomlehre gelten. Nicht minder ist dies bei den auf rein physikalischer Grundlage ruhenden Gasgesetzen (S. 35 und 36) der Fall; auch die Thatsache, dafs es eine beschränkte Anzahl chemischer Grundstoffe (S. 50) giebt, die

Die chemischen Thatsachen lassen sich nur auf Grund der Atomlehre erklären.

Die Gasgesetze sind ein weiterer

Beweis für die Richtigkeit dieser Lehre.

sich bei chemischen Reaktionen ganz anders verhalten, als die gewaltig grofse Schar der chemischen Verbindungen, wird erst durch die Annahme der Atomlehre verständlich.

Energetik.

Noch neuerdings ist der Versuch gemacht worden, die Atomlehre durch energetische Anschauungen zu ersetzen, aber ohne jeden Erfolg. Namentlich L. Boltzmann hat dem gegenüber nachgewiesen, dafs die Atomistik für alle exakten Naturwissenschaften unentbehrlich ist (vergl. S. 7).

Seit Avogadro unterscheidet man:

Molekül.

1. Moleküle, kleinste Massenteilchen der Körper, welche einer weiteren Teilbarkeit im physikalischen Sinne nicht mehr fähig sind, d. h. welche nicht weiter geteilt werden können, ohne in ungleichartige Teilungsstücke zu zerfallen, und

Atom.

2. Atome, kleinste Massenteilchen, welche weder im physikalischen noch im chemischen Sinne weiter teilbar sind, d. h. welche auch keine ungleichartigen Teilungsstücke mehr liefern können.

Avogadro bezeichnete das Atom als *„molécule intégrante"* oder *„molécule élémentaire"* und nannte unser Molekül im Gegensatz dazu *„molécule constituante"*.

Diese Unterscheidung fufst demnach auf der Annahme einer doppelten Teilbarkeit: einer physikalischen, bei welcher die einzelnen Teilungsstücke unter sich gleich und gleichartig sind, und einer chemischen, bei welcher die einzelnen Teilungsstücke unter sich ungleich und ungleichartig sind.

Der Zinnober z. B. ist, wie wir bereits auf Seite 54 anführten, eine chemische Verbindung von Quecksilber und Schwefel. Ein Molekül Zinnober ist ein an der Grenze der physikalischen Teilbarkeit angelangtes, unmefsbar kleines, aber immer noch aus zwei Elementen: Quecksilber und Schwefel, bestehendes Zinnoberteilchen. Da wir aber wissen, dafs der Zinnober in seine Elemente: in Schwefel und Quecksilber, zerfallen kann, so folgt daraus ohne weiteres, dafs ein Molekül Zinnober einer weiteren Teilung im chemischen Sinne noch fähig sein müsse; es wird in ein kleinstes Quecksilber- und Schwefelteilchen zerfallen können, welche aber ihrerseits weder im physikalischen noch im chemischen Sinne weiter teilbar sind, denn die Elemente, und zu ihnen gehören Quecksilber und Schwefel, sind für uns unzerlegbare Körper. Ein Molekül Zinnober wird daher in Quecksilber- und Schwefel-Atome zerfallen.

Die Moleküle chemischer Verbindungen entstehen durch die Aneinanderlagerung der Atome der Elemente.

Aus dem Gesagten folgt von selbst, dafs von Atomen nur bei chemisch unzerlegbaren Körpern: bei den Elementen die Rede sein kann, während uns diese Betrachtung darüber, ob bei den Elementen die Begriffe Molekül und Atom notwendigerweise zusammenfallen, noch im Ungewissen läfst. Sicher aber ist es, dafs bei zusammengesetzten Körpern, bei chemischen Verbindungen diese Begriffe aus einander fallen. Chemische Verbindungen entstehen durch die chemische Vereinigung der Elemente. Die Moleküle chemischer Verbindungen müssen daher aus Ansammlungen von Atomen bestehen, sie müssen deren mindestens zwei enthalten.

Nimmt man nun an, dafs die Atome eines und desselben Elementes gleich schwer, die Atome verschiedener Elemente aber verschieden schwer sind, so erklärt sich die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung chemischer Verbindungen auf das ungezwungenste unter der Voraussetzung, dafs die Gewichtsverhältnisse, in welchen sich die Elemente zu chemischen Verbindungen vereinigen, die relativen Gewichte ihrer Atome darstellen oder zu ihnen in nächster Beziehung stehen; denn es ist an und für sich klar, dafs das Gewichtsverhältnis, in welchem sich Massen von Atomen mit einander vereinigen, in nächster Beziehung zu den relativen Gewichten der einzelnen Atome stehen müsse. Unter diesen Voraussetzungen ist es fernerhin möglich, dafs das Molekül einer chemischen Verbindung durch die Vereinigung zweier oder aber mehrerer Atome entsteht, denn es kann sich ein Atom eines Elementes an ein Atom eines anderen Elementes chemisch anlagern, es können sich aber ebenso gut zwei oder mehrere Atome des einen Elementes mit einem oder mehreren Atomen des anderen Elementes chemisch vereinigen.

Die Verbindungsgewichte drücken die relativen Gewichte der Atome aus oder stehen dazu in einfachen rationalen Verhältnissen.

Moleküle chemischer Verbindungen können durch die Vereinigung zweier oder mehrerer Atome entstehen.

Die Thatsachen entsprechen diesen theoretischen Prämissen vollkommen. Sie ergeben, wie wir bereits wissen, dafs sich die Elemente nicht selten in mehreren verschiedenen Gewichtsverhältnissen zu dann natürlich verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigen können. Betrachtet man aber diese Gewichtsmengen näher, so findet man, dafs sie stets einfache Multipla von einander sind (Gesetz der multiplen Proportionen, vergl. S. 56). Da die Atome einer weiteren Teilung nicht fähig sind, werden auch ihre Gewichte unteilbare Gröfsen darstellen, und es werden sich wohl zwei und mehr Atome der Elemente mit einander vereinigen können, nicht aber Bruchteile von Atomen; die Gewichtsverhältnisse der sich vereinigenden Elemente, wenn ein Element mit einem andern in verschiedenen Gewichtsmengen zu dann natürlich auch qualitativ verschiedenen Verbindungen sich vereinigen kann, werden daher, auf dieselbe Einheit bezogen, stets einfache Multipla des einfachsten Gewichtsverhältnisses sein: in der That ein Gesetz, welches ohne Ausnahme ist. Ebenso wenig, wie wir einen Körper als chemische Verbindung zu betrachten berechtigt sind, welcher die Bestandteile in veränderlichen, wechselnden Gewichtsverhältnissen enthielte, ebenso wenig dürfen wir einen solchen als chemische Verbindung betrachten, dessen Bestandteile in einem Gewichtsverhältnisse vorliegen, welches weder das der Atomgewichte noch eines Vielfachen dieser Atomgewichte ist.

Gesetz der multiplen Proportionen.

Das Meerwasser z. B. kann natürlich nicht eine chemische Verbindung von Kochsalz und Wasser genannt werden, denn es enthält diese Bestandteile in wechselnden Gewichtsverhältnissen; aber auch das Messing verdient den Namen einer chemischen Verbindung von Zink und Kupfer nicht. Freilich wird Messing für feinere Zwecke von recht konstanter Zusammensetzung geliefert; in dem Gufsmessing für Musikinstrumente pflegt immer auf 20 Proz. Zink 80 Proz. Kupfer enthalten zu sein. Aber diese

Zahlen stehen in keiner einfachen Beziehung zu den Atomgewichten des Kupfers und Zinks, und dieser Umstand berechtigt uns bereits zu dem Schlusse, dafs es sich hier nicht um eine chemische Verbindung handelt.

Die absoluten Gewichte der Atome sind sehr klein, sie sind von derselben Gröfsenordnung wie die Gewichte der Moleküle, von denen wir auf Seite 36 einige angegeben haben. Man pflegt daher die Atomgewichte nicht in Grammen auszudrücken, sondern als Verhältniszahlen. So wie man als Einheit für die Volumgewichte flüssiger und starrer Körper das Wasser wählt, so pflegt man auch bei der Angabe der Atomgewichte von einem der beiden im Wasser enthaltenen Gase, dem Wasserstoff oder dem Sauerstoff, als Einheit auszugehen. Eine Einigung darüber, welches dieser beiden Gase zweckmäfsiger sich als chemisches Normalgewicht eigne, ist leider bis zum heutigen Tage nicht erzielt worden. In dem vorliegenden Buche soll das Gewicht eines Atomes Wasserstoff als Einheit angenommen werden. Das Wasserstoffatom ist nämlich das leichteste aller bekannten chemischen Atome. Ordnet man die auf Seite 50 genannten 77 Elemente nach der Gröfse ihrer Atomgewichte, so erhält man nebenstehende Tabelle.

Die Atomgewichte werden in diesem Buche auf den Wasserstoff als Einheit bezogen.

Diese einfache Anordnung gewinnt noch eine tiefere Bedeutung durch die periodisch wiederkehrenden ähnlichen Eigenschaften der Elemente. Diese Perioden, welche in der Tabelle durch Querstriche angedeutet sind, werden im Schlufskapitel genauer behandelt.

Entstehung der Zeichen für die Elemente.

Die Symbole oder Zeichen, welche in der zweiten Rubrik der nebenstehenden Tabelle angegeben sind, haben sich in folgender Weise entwickelt. Seit dem Mittelalter benutzte man für einige Metalle alchemistische Zeichen, die an die bekannten Planetenzeichen anknüpfen. Dalton übernahm diese Zeichen für die Atome dieser Elemente und bezeichnete die Atome der übrigen Elemente durch Kreise, in welche der lateinische Name des betreffenden Elementes oder eine Abkürzung desselben eingeschrieben wurde, da für die stark angeschwollene Zahl der Grundstoffe einfache geometrische Zeichen nicht mehr ausreichten. Später liefs man den das räumlich ausgedehnte Atom andeutenden Kreis ganz fort und benutzte jetzt lediglich die eingeschriebenen Buchstaben zur Bezeichnung des Atoms. Ein solches Symbol bedeutet also für den Chemiker nicht nur den betreffenden Grundstoff, sondern stets eine bestimmte Gewichtsmenge desselben, und zwar die als Atomgewicht bezeichnete.

Bedeutung dieser Zeichen oder Symbole.

So bedeutet O Sauerstoff (Oxygenium), aber zugleich 15,88 Gewichtsteile Sauerstoff; H Wasserstoff (Hydrogenium), und zwar 1 Gewichtsteil; S Schwefel (Sulfur), und zwar 31,8 Gewichtsteile; N Stickstoff (Nitrogenium), und zwar 13,9 Gewichtsteile; Cl Chlor, und zwar 35,2 Gewichtsteile u. s. f.

Da nun z. B. die Salzsäure auf 1 Gewichtsteil Wasserstoff 35,2 Gewichtsteile Chlor enthält, so drückt der Chemiker die Zusammensetzung der Salzsäure aus durch HCl. Die doppelte Menge Salzsäure schreibt man $2HCl$, die dreifache $3HCl$, die sechsfache $6HCl$ u. s. w.

Atomgewichte der Elemente.

Name	Symbol	Atomgewicht
Wasserstoff . .	H	1,00
Helium	He	4,00
Lithium	Li	6,97
Beryllium . . .	Be	9,01
Bor	B	10,86
Kohlenstoff . .	C	11,91
Stickstoff . . .	N	13,93
Sauerstoff . . .	O	15,88
Fluor	F	18,91
Neon	Ne	20,30
Natrium . . .	Na	22,88
Magnesium . .	Mg	24,10
Aluminium . .	Al	26,91
Silicium	Si	28,18
Phosphor . . .	P	30,75
Schwefel . . .	S	31,83
Chlor	Cl	35,18
Kalium	K	38,82
Argon	Ar	39,70
Calcium	Ca	39,76
Scandium . . .	Sc	43,78
Titan	Ti	47,79
Vanadin . . .	V	50,99
Chrom	Cr	51,74
Mangan	Mn	54,57
Eisen	Fe	55,60
Nickel	Ni	58,41
Kobalt	Co	59,07
Kupfer	Cu	63,12
Zink	Zn	64,91
Gallium	Ga	69,50
Germanium . .	Ge	71,93
Arsen	As	74,45
Selen	Se	78,58
Brom	Br	79,34
Krypton . . .	Kr	81,60
Rubidium . . .	Rb	84,75
Strontium . . .	Sr	86,95
Yttrium	Y	88,35
Zirkonium . .	Zr	89,72
Niob (Kolumbium) . . .	Nb	93,02
Molybdän . . .	Mo	95,26
Ruthenium . .	Ru	100,91
Rhodium . . .	Rh	102,23
Palladium . . .	Pd	106,00
Silber	Ag	107,11
Cadmium . . .	Cd	111,55
Indium	In	113,10
Zinn	Sn	118,10
Antimon . . .	Sb	119,52
Jod	J	125,89
Tellur	Te	127,10
Xenon	Xe	128,00
Cäsium	Cs	131,89
Baryum	Ba	136,39
Lanthan . . .	La	137,59
Cer	Ce	138,00
Praseodym . .	Pr	139,41
Neodym . . .	Nd	142,52
Samarium . . .	Sa	149,20
Gadolinium . .	Gd	155,57
Terbium . . .	Tb	158,80
Erbium	Er	164,70
Thulium . . .	Tu	169,40
Ytterbium . . .	Yb	171,88
Tantal	Ta	181,45
Wolfram . . .	W	183,00
Osmium . . .	Os	189,55
Iridium	Ir	191,66
Platin	Pt	193,41
Gold	Au	195,74
Quecksilber . .	Hg	198,50
Thallium . . .	Tl	202,61
Blei	Pb	205,36
Wismut	Bi	206,54
Thor	Th	230,80
Uran	U	237,77

Verbindet sich ein Element mit einem andern nicht direkt im Verhältnis der Atomgewichte, sondern vereinigen sich zwei oder mehrere Atome eines Elementes mit einem oder mehreren Atomen eines andern Elementes zu dem Molekül einer chemischen Verbindung, so drückt man die Anzahl der Atome durch kleine Zahlen (sogenannte Bruchzahlen) aus, welche man zur Rechten des betreffenden Symbols und zwar jetzt meist unter die Zeile setzt.

So bedeutet z. B. H_2O eine Verbindung von zwei Atomen Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff oder von 2 Gewichtsteilen Wasserstoff mit 15,88 Gewichtsteilen Sauerstoff. Die fünf verschiedenen Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff (S. 56) besitzen folgende Zusammensetzung:

Stickoxydul, N_2O, ist eine Verbindung von zwei Atomen Stickstoff mit einem Atom Sauerstoff;

Stickoxyd, NO, eine Verbindung von einem Atom Stickstoff mit einem Atom Sauerstoff;

Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, eine Verbindung von zwei Atomen Stickstoff mit drei Atomen Sauerstoff;

Stickstoffdioxyd, NO_2, eine Verbindung von einem Atom Stickstoff mit zwei Atomen Sauerstoff;

Salpetersäureanhydrid, N_2O_5, eine Verbindung von zwei Atomen Stickstoff mit fünf Atomen Sauerstoff.

Chemische Formeln und Gleichungen.

Derartige Ausdrücke für chemische Verbindungen nennt man chemische Formeln; sie bieten für die Rechnung eine grosse Bequemlichkeit dar und gestatten uns, chemische Vorgänge in sehr einfacher Weise in Gleichungen auszudrücken.

Wenn wir z. B. die chemische Formel der Salpetersäure

$$HNO_3$$

kennen, so können wir aus den Atomgewichtstafeln, sowohl aus der alphabetisch geordneten auf Seite 50 als auch aus der nach ansteigenden Atomgewichten geordneten auf Seite 61, mit Leichtigkeit entnehmen, dafs die Salpetersäure auf je 1 Gewichtsteil Wasserstoff 13,93 Gewichtsteile Stickstoff und dreimal 15,88 oder 47,64 Gewichtsteile Sauerstoff enthält, und daraus, am bequemsten mit Hülfe der Logarithmentafel (siehe Beilage I) die prozentische Zusammensetzung der Salpetersäure berechnen. Es ergiebt sich, dafs das Molekulargewicht der Salpetersäure 62,57 beträgt und dafs diese Verbindung 76,12 Proz. Sauerstoff, 22,28 Proz. Stickstoff und 1,60 Proz. Wasserstoff enthält.

Die Umsetzung zwischen Zinnober und Eisen z. B. schreiben wir:

$$HgS + Fe = FeS + Hg.$$

Aus der Formel oder Gleichung lassen sich die Gewichtsverhältnisse beim chemischen Umsatze leicht berechnen.

Diese Gleichung giebt uns auch die Gewichtsverhältnisse, in denen die Umsetzung erfolgt: aus der Atomgewichtstabelle entnehmen wir, dafs das Atomgewicht des Eisens 55,6 und dasjenige des Quecksilbers 198,5 beträgt, und finden die Molekulargewichte der Schwefelverbindungen durch einfache Addition des Atomgewichtes vom Schwefel zu diesen Werthen. Es ergiebt sich 86,43 für Schwefeleisen und 230,3 für Zinnober (Schwefelquecksilber). Wir wissen somit, dafs aus 230,3 kg Zinnober, den man in Arbeit nimmt, 198,5 kg Quecksilber gewonnen werden, und dafs man auf je 230,3 kg Zinnober 55,6 kg Eisen nehmen muss, welche man in Form von Schwefeleisen im Gewichte von 87,43 kg im Rückstande vorfindet.

Um diese Verhältnisse in einfachere Form umzurechnen, bedienen wir uns wieder der Logarithmentafel (Chemische Rechentafel, Beilage I). Wir suchen von den vier genannten Zahlen die Logarithmen auf, bilden deren sämtliche Differenzen und lesen dann direkt in der Tafel der Antilogarithmen ab, dafs aus 100 kg Zinnober mit 24,1 kg Eisen 86,2 kg Quecksilber neben 37,9 kg Schwefeleisen erhalten werden, dafs man, um 100 kg Quecksilber zu gewinnen, 116,0 kg Zinnober und 28,0 kg Eisen destilliren mufs, wobei ein Rückstand von 44,0 kg Schwefeleisen hinterbleibt, dafs man ferner mit 100 kg Eisen 414,2 kg Zinnober zu 357,0 kg Quecksilber und 157,2 kg Schwefeleisen umsetzen kann, und dafs endlich 100 kg Schwefeleisen im Rückstande bleiben, wenn man 263,4 kg Zinnober mit 63,6 kg Eisen destillirt, wobei 227,0 kg Quecksilber destilliren.

Man bedient sich dazu der vierstelligen Logarithmentafel.

Die Kenntnis derartiger chemischer Proportionen bildet nicht nur die Grundlage jeder analytischen Thätigkeit, sondern ist natürlich auch von höchster praktischer Bedeutung für den chemischen Fabrikbetrieb. Die Stöchiometrie gestattet uns, bei der Darstellung chemischer Präparate das passendste Gewichtsverhältnis, sowie die Ausbeute, d. h. die Menge des Präparates, die durch den chemischen Vorgang erhalten wird, im voraus zu berechnen.

Solche Berechnungen bilden die Grundlage jeder analytischen Thätigkeit und jeder produktiven Fabrikthätigkeit.

Nehmen wir bei der Darstellung des Quecksilbers aus Zinnober weniger Eisen, als den oben angegebenen Zahlen entspricht, so wird nicht aller Zinnober zersetzt und dem entsprechend zu wenig Quecksilber erhalten. Nehmen wir dagegen mehr Eisen, als oben angegeben, so bleibt der Überschufs dieses Metalles unangegriffen und kann uns nur lästig fallen, wenn wir das als Nebenprodukt entstandene Schwefeleisen gewinnen wollen.

Dieses Beispiel mag genügen, um zu zeigen, dafs die Lehre von den chemischen Proportionen, die in der Atomlehre, den Atomgewichtstafeln, sowie in den chemischen Formeln und Formelgleichungen ihren sachgemäfsen Ausdruck findet, nicht allein für die theoretische Ausbildung der Chemie von höchster Wichtigkeit ist, sondern auch eine der Hauptgrundlagen der angewandten Chemie bildet und für alle ihre praktischen Zweige das unentbehrlichste Hülfsmittel geworden ist.

Leuchtet somit ohne weiteres ein, dafs die Bestimmung der Atomgewichte der Elemente als eine überaus wichtige Aufgabe der Chemie erscheinen mufste, so darf doch hier gleich betont werden, dafs diese Aufgabe lange Zeit als eine so überaus schwierige angesehen worden ist, dafs man an der Möglichkeit ihrer eindeutigen Lösung verzweifelte. Man sprach damals nur von Verbindungsgewichten, Mischungsgewichten und Äquivalentgewichten, indem man es für vermessen hielt, sich mit dem Problem zu beschäftigen, wie schwer in Wirklichkeit die Atome der Elemente sein möchten. In den letzten Jahrzehnten ist aber unter sorgfältiger Berücksichtigung der mittlerweile auf physikalischem Gebiete gewonnenen Erfahrungen diese Aufgabe endgültig gelöst. Woher die volle Sicherheit stammt, mit der wir jetzt dieses einst so rätselhafte Problem behandeln, werden wir einsehen, wenn wir die Eigenschaften der Elemente erst genügend kennen, um sie im Zusammenhange unter allgemeineren Gesichtspunkten betrachten zu können.

Die eindeutige Bestimmung der Atomgewichte der Elemente ist erst in den letzten Jahrzehnten gelungen.

Man ermittelt zuerst die Molekulargewichte und daraus die Atomgewichte.

Wenn man sich die Aufgabe stellt, die Atomgewichte zu bestimmen, so muſs man in erster Linie die Molekulargewichte der Elemente oder ihrer einfachsten Verbindungen kennen. Dies stöſst freilich bei ganz unlöslichen und sehr schwer schmelzbaren Stoffen, wie z. B. beim Kohlenstoff, auf Schwierigkeiten, aber für alle anderen Fälle läſst sich eine oder die andere derjenigen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung anwenden, welche wir im Princip bereits kennen gelernt haben (S. 35 bis 42). Einige Ausführungsformen dieser Methoden, welche sich praktisch besonders bewährt haben und daher besonders häufig angewendet werden, sollen hier noch näher beschrieben werden.

Als historisch wichtig seien zunächst die älteren Methoden der Dampfdichtebestimmung von Dumas, Gay-Lussac und A. W. Hofmann hervorgehoben. Das Dumas'sche Verfahren, welches auf der Wägung eines mit dem Dampfe angefüllten und dann zugeschmolzenen Ballons beruhte, erforderte zu groſse Substanzmengen. Gay-Lussac und A. W. Hofmann maſsen dagegen das Volumen, welches eine gewogene Substanzmenge in Dampfform einnimmt. Diese Verfahren sind durch die sehr bequeme Methode von Victor Meyer (S. 66) in den Hintergrund gedrängt worden. Neuere Methoden von Eijkmann, sowie von Bleier und Kohn ermöglichen die Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck, wie sie von A. W. Hofmann bereits ausgeführt wurde. Dies ist ein erheblicher Vorzug, welcher der Methode Victor Meyers abgeht; durch eine starke Verminderung des Druckes wird die Dampfdichtebestimmung vieler leicht zersetzlicher Körper ermöglicht, welche sich bei Atmosphärendruck nicht unverändert vergasen lassen.

Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes.

Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes durch Ausströmungsgeschwindigkeit.

Die Methode von Bunsen beruht auf dem Seite 34 bereits erörterten Gesetze der Ausströmungsgeschwindigkeiten von Gasen. In einen Quecksilberbehälter *C* (siehe Figur 5) taucht das Glasrohr *A*, in welchem sich der Schwimmer *DD* mit der Spitze *r* und der Marke *t* befindet; oben an das Glasrohr ist ein eiserner Dreiweghahn angekittet. Bei *v* ist ein mit einer sehr feinen Öffnung versehenes dünnes Platinblech befestigt; der Stöpsel *s* dient nur zum Schutze der feinen Öffnung gegen Staub und wird beim Gebrauch des Apparates abgenommen, durch den Rohrstutzen *a* füllt man das Glasrohr *A* mit dem zu untersuchenden Gase, schlieſst dann den Hahn und drückt den Cylinder *A* möglichst tief in das Quecksilber hinein. Nun dreht man den Hahn so, daſs das Gas durch die feine Öffnung des Platinbleches bei *v* ausströmen muſs; das Quecksilber dringt jetzt in das Rohr *A* hinein und hebt den Schwimmer *DD*. Man bestimmt jetzt die Zeit, welche vergeht von dem Momente an, wo die Spitze *r* aus dem Quecksilber auftaucht, bis zu dem Augenblicke, in dem die Marke *t* sichtbar wird. Diese Zeitbestimmung wird am bequemsten mit Hülfe eines Chronoskops ausgeführt, d. h. einer Uhr, welche durch einen Fingerdruck in Bewegung gesetzt und durch einen zweiten Druck wieder arretirt werden kann. Die Bestimmung wird wiederholt, nachdem man an Stelle des zu prüfenden Gases trockene Luft in das Rohr *A* eingefüllt hat.

Gebraucht das zu untersuchende Gas zur Ausströmung t_1 Sekunden, die Luft aber t_2 Sekunden, so ist das gesuchte Molekulargewicht

$$M = 28{,}75 \frac{t_1^2}{t_2^2} \cdot$$

Molekulargewicht vollkommener Gase und fester Metalle aus der specifischen Wärme.

Während die eben beschriebene Methode nur zur Molekulargewichtsbestimmung von Gasen verwendbar ist, gestattet das Princip von Dulong und Petit eine allgemeinere Verwendung: es giebt zwar nur bei chemischen Grundstoffen, nicht bei Verbindungen richtige Werte, aber es ist gleichgültig, ob die betreffenden Elemente zweiatomige vollkommene Gase oder einatomige Gase oder einatomige feste oder flüssige Metalle sind (vergl. die Zahlenwerte auf S. 39 und 40). Nur für gasförmige oder dampfförmige Elemente, deren Moleküle aus mehreren locker gebundenen Atomen bestehen und beim Erhitzen Neigung zum Zerfall zeigen, ist die Methode nicht anwendbar, und ebenso nicht bei einigen festen nicht metallischen Elementen, deren specifische Wärme in sehr hohem Grade mit der Temperatur veränderlich ist. Unter Vernachlässigung der bei den Gasen zu erhaltenden Werte wird diese Methode vielfach als ein direktes Verfahren zur Bestimmung des Atomgewichtes betrachtet, was insoweit berechtigt ist, als die Moleküle der Metalle nur aus je einem Atom bestehen und gerade dieser ihrer Einfachheit wegen gegenüber der Wärmebewegung jenes einfache Verhalten zeigen, welches in dem Gesetze von Dulong und Petit seinen Ausdruck findet. Eine Molekulargewichtsbestimmung bei einem Metall ist daher gleichzeitig eine Atomgewichtsbestimmung.

Fig. 5.



Bunsens Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Gasen.

Das Eiskalorimeter von Bunsen dient zur Ermittelung des Molekulargewichtes oder des Atomgewichtes der Metalle.

Zur Ausführung solcher Bestimmungen dient das Bunsen'sche Eiskalorimeter (Fig. 6, a. f. S.). In dem Raume W, der mit reinem Wasser gefüllt und durch die Quecksilbersäule Q von der Aufsenluft abgeschlossen ist, erzeugt man eine Eismasse E, welche zunächst nicht zum Schmelzen kommt, weil das ganze Instrument in reinen Schnee oder reines Eiswasser eingebettet ist. Indem man nun das zu untersuchende Metall vom Gewicht s auf t Grad erhitzt und durch Lüften des Stopfens K in den Raum J einwirft, gelangt eine gewisse Menge des Eises E zum Schmelzen, und durch die damit verbundene Kontraktion wird eine entsprechende Menge Quecksilber angesogen, deren Gewicht G man bestimmt. Dann ist das gesuchte Molekulargewicht oder Atomgewicht

$$A = 0{,}0988 \frac{s \cdot t}{G} \cdot$$

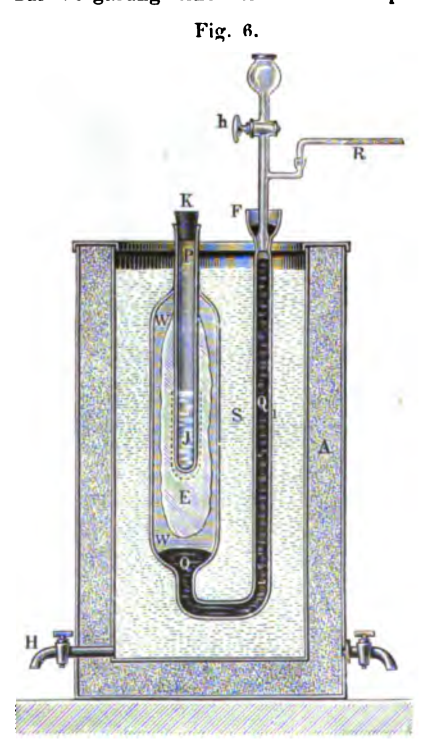
Eine sehr grofse Genauigkeit kann man von dieser Methode nicht verlangen; ihre grofse Bedeutung beruht vielmehr in ihrer allgemeinen Anwendbarkeit bei allen Metallen. Diese allgemeine Anwendbarkeit ergiebt sich aus folgender Thatsache. Auf Seite 39 haben wir bereits die Molekulargewichte von 12 Metallen: Natrium, Kupfer, Palladium, Silber, Platin, Gold, Thallium, Blei, Kalium, Zink, Cadmium, Quecksilber

angegeben, welche nach ganz anderen Methoden, nämlich teils aus dem osmotischen Drucke, teils aus dem Dampfdrucke berechnet worden sind. Da nun die mit dem Kalorimeter erhaltenen Zahlen für alle diese Metalle mit den auf Seite 39 angegebenen Werten übereinstimmen, so sind wir berechtigt, die Bunsensche Methode auch für andere Metalle als zuverlässig zu betrachten (vergl. S. 40).

Das Luftverdrängungsverfahren zur Ermittelung des Molekulargewichtes vergasbarer Stoffe.

Bei allen im Gas- oder Dampfzustande bekannten Körpern, gleichgültig ob sie Elemente oder Verbindungen sind, läfst sich das Molekulargewicht nach dem Luftverdrängungsverfahren von Victor Meyer bestimmen. Man benutzt dazu den in Fig. 7 abgebildeten Apparat aus Glas oder, wenn zur Vergasung eine sehr hohe Temperatur

Fig. 6.



Eiskalorimeter von Bunsen.

Fig. 7.



Dampfdichte nach Victor Meyer.

notwendig ist, ebensolche Apparate aus Porzellan oder Platin. Die Glasbirne *A* setzt sich in ein längeres Rohr *b* fort, dessen seitliches Ansatzrohr *a* in den mit Wasser gefüllten graduirten Cylinder *m* mündet. Glasbirne und Rohr werden von dem Heizmantel *C* umschlossen; in diesem wird eine Flüssigkeit zum Sieden gebracht, deren Siedepunkt höher liegt als derjenige der zu untersuchenden Substanz. Hat die Luftsäule in dem Apparate die

Temperatur der Heizflüssigkeit erreicht, was daran zu erkennen ist, dafs durch *a* keine Blasen mehr aufsteigen, so stülpt man den mit Wasser gefüllten Cylinder *m* über *a* und zieht das Stäbchen *g* zurück, auf welches die in einem dünnen Glaskügelchen *e* abgewogene Substanz vorher durch einen Trichter *d* niedergelassen war. Die Substanz fällt in die heisse Birne *A*, verdampft dort in wenigen Minuten und füllt einen Teil der Glasbirne an. Eine dem Volumen dieses Dampfes entsprechende Luftmenge sammelt sich in dem Cylinder *m*, den man nach beendigtem Versuche so tief in ein Becherglas mit Wasser einsenkt, dafs das Wasser innen und aufsen gleich hoch steht.

Beträgt das hier abgelesene Luftvolumen v Kubikcentimeter bei einem Barometerstande von b Millimeter und der Temperatur t Grad, so ist das gesuchte Molekulargewicht

$$M = 61\,900 \frac{s \,.\, T}{v \,.\, b},$$

worin s das Gewicht der Substanz in Grammen und T die absolute Temperatur bedeutet ($T = t + 273$; vergl. S. 33).

Ist eine Korrektur für den Dampfdruck des Wassers notwendig?

Hat man die gewöhnliche feuchte atmosphärische Luft zur Füllung der Glasbirne verwendet, so ist es nicht zulässig, die Tension des Wasserdampfes von dem beobachteten Barometerstande abzuziehen, wie dies die Physiker zu thun pflegen. Füllt man dagegen, wie dies bei der Dampfdichtebestimmung leicht verbrennlicher Körper notwendig ist, die Birne vor Beginn des Versuches mit trockenem Wasserstoff oder einem andern indifferenten Gase, so ist man zu dieser Korrektur berechtigt. Denn das über Wasser aufgefangene, feucht gemessene Gas nimmt einen etwas gröfseren Raum ein als das trockene. Die Tension des Wasserdampfes e für Temperaturen von 0° bis 25° ergiebt sich aus folgender Tabelle.

Tension (Dampfdruck) e des Wassers bei der Temperatur t.

(In Millimetern Quecksilber.)

t	e	g	t	e	g
0°	4,6 mm	4,8 g	13°	11,2 mm	11,2 g
1°	4,9 „	5,2 „	14°	11,9 „	11,9 „
2°	5,3 „	5,6 „	15°	12,7 „	12,6 „
3°	5,7 „	5,9 „	16°	13,5 „	13,5 „
4°	6,1 „	6,3 „	17°	14,4 „	14,3 „
5°	6,5 „	6,7 „	18°	15,4 „	15,2 „
6°	7,0 „	7,2 „	19°	16,4 „	16,1 „
7°	7,5 „	7,7 „	20°	17,4 „	17,0 „
8°	8,0 „	8,3 „	21°	18,5 „	18,1 „
9°	8,6 „	8,8 „	22°	19,7 „	18,1 „
10°	9,2 „	9,3 „	23°	20,9 „	20,4 „
11°	9,8 „	10,0 „	24°	22,2 „	21,5 „
12°	10,5 „	10,6 „	25°	23,6 „	22,7 „

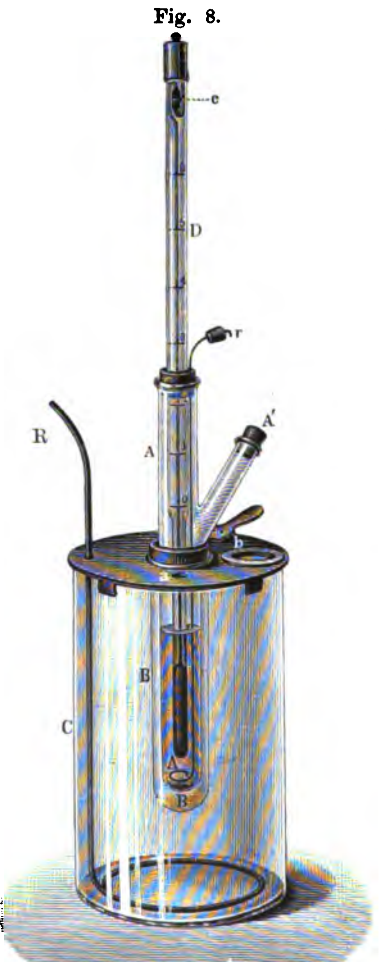
Die in dieser Tabelle in der dritten Rubrik beigefügten Werte g geben die Mengen von Wasser an, welche ein Kubikmeter bei t Grad mit Wasserdampf gesättigter Luft enthält.

Molekulargewichtsbestimmung in Lösung.

Bei Substanzen, welche sich nicht unverändert in Dampfform überführen lassen, bestimmt man das Molekulargewicht in Lösung (vergl. S. 37) und bedient sich dazu zweckmäſsig der von Beckmann konstruirten Apparate.

Berechnung des Molekulargewichtes aus der Gefrierpunktserniedrigung.

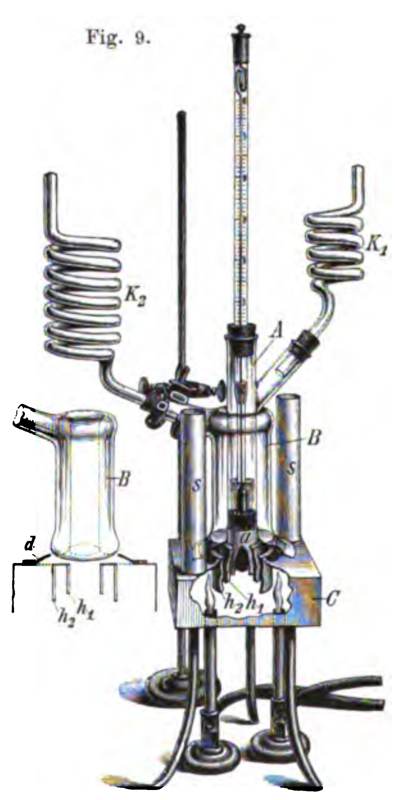
Fig. 8.



Molekulargewichtsbestimmung durch Schmelzpunktserniedrigung.

Der Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunktserniedrigung (Fig. 8) besteht aus einem starkwandigen Rohre *A* mit dem seitlichen Ansatze *A'*, welches in ein weiteres, kürzeres Rohr *B* mittels Korkes eingelassen ist; beide Rohre sind an dem Metalldeckel *b* eines starkwandi-

Fig. 9.



Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung.

gen Glasgefäſses *C* befestigt, welches dazu dient, die Temperatur in der Umgebung des Apparates konstant zu erhalten. Zu diesem Zwecke füllt man Wasser oder eine beliebige andere Flüssigkeit in das Gefäſs *C* und mischt mit dem Rührer *R*. Auch das innere Rohr *A* besitzt einen leicht beweglichen Rührer *r* und ist auſserdem mit einem in hundertstel Grade geteilten Thermometer versehen. Die Teilung muſs genau sein, während es nicht darauf ankommt, ob das Thermometer *D* absolut richtige Temperaturen angiebt; es darf mit einem konstanten Fehler behaftet sein.

Indem man in das Rohr A zuerst eine abgewogene Menge L des Lösungsmittels bringt, dessen Schmelzpunkt bestimmt, dann eine abgewogene Substanzmenge s hinzubringt und wiederum den Schmelzpunkt ermittelt, findet man als Differenz der beiden Thermometerablesungen eine Änderung des Schmelzpunktes Δ. Das Molekulargewicht M der Substanz ergiebt sich dann aus der Gleichung

$$M = \frac{k s}{\Delta L},$$

worin k eine von der Natur des Lösungsmittels abhängige Konstante bedeutet, welche folgende Werte annimmt:

Konstanten der Schmelzpunktserniedrigung.

	k		k
Für Wasser	1890	Für Nitrobenzol	7070
„ Ameisensäure . . .	2770	„ Phenol	7500
„ Eisessig	3880	„ Naphtalin	6940.
„ Benzol	4900		

Berechnung des Molekulargewichtes aus der Siedepunktserhöhung.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes durch Siedepunktserhöhung bedient man sich eines andern Apparates (siehe Fig. 9). Das Siedegefäfs A mit Thermometer und einer Füllung von Granaten steht in dem Dampfmantel B (siehe die kleine Figur), in welchem von dem anzuwendenden Lösungsmittel etwa 20 ccm in beständigem Sieden erhalten werden. Der Kasten C mit den Teilen a, h_1 und h_2 zum Schutze des Siedegefäfses gegen die direkte Einwirkung der Flamme ist aus Asbest mit Hülfe von Wasserglas gefertigt. $S S$ sind Schornsteine aus Asbest zum Abziehen der Flamme; K_1 und K_2 sind Kühlschlangen, die auch wohl durch kleine Liebig'sche Wasserkühler ersetzt werden.

In das Rohr A bringt man eine bestimmte Menge L des Lösungsmittels, giebt nach dem Ablesen des Thermometerstandes eine abgewogene Menge s der zu untersuchenden Substanz hinzu und bestimmt so als Differenz beider Thermometerstände die Siedepunktserhöhung. Da während des Siedens stets ein Teil des Lösungsmittels in Dampfform vorhanden ist, eine weitere kleine Menge aufserdem in flüssiger Form in dem Kühler herunterrieselt, so ist die thatsächliche Konzentration der Lösung eine gröfsere, als sich nach den Wägungen ergiebt. Zur Korrektion mag man bei wässerigen Lösungen 0,35 g, bei anderen Flüssigkeiten als Durchschnittswert 0,2 g von dem Gewichte des Lösungsmittels abziehen.

Im übrigen ist die Formel, nach welcher das Molekulargewicht aus den Versuchsergebnissen berechnet wird, die gleiche wie bei der Schmelzpunktsmethode:

$$M = \frac{k s}{\Delta L};$$

nur nimmt hier k ganz andere Werte an. Diese Werte von k für die Siedemethode sind für 12 verschiedene Flüssigkeiten in folgender Tabelle zusammengestellt.

Konstanten der Siedepunktserhöhung.

Konstanten der Siedepunktserhöhung.

Lösungsmittel	k	Lösungsmittel	k
Wasser	520	Äthylenbromid	6320
Äthylalkohol	1150	Benzol	2670
Eisessig	2530	Phenol	3040
Aceton	1670	Anilin	3220
Äthylacetat	2610	Chloroform	3660
Äthyläther	2110	Schwefelkohlenstoff	2370

Fig. 10.

Schallgeschwindigkeit in Gasen.

Methoden zur Bestimmung des Atomgewichtes.

Hat man nach der einen oder andern der beschriebenen Methoden das Molekulargewicht eines Grundstoffes ermittelt, so handelt es sich weiter darum, festzustellen, aus wie viel Atomen das Molekül dieses Stoffes besteht. Hierfür können im wesentlichen drei Wege eingeschlagen werden.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Metallen, die dem Gesetze von Dulong und Petit gehorchen. Ihre Moleküle bestehen nur aus einem Atom, und die Bestimmung der specifischen Wärme (S. 65) ergiebt daher mit dem Molekulargewicht gleichzeitig auch das Atomgewicht.

Bei den Gasen und Dämpfen liefert die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit nach Kundt ein sehr bequemes Mittel, um festzustellen, ob ihre Moleküle aus einem oder aus mehreren Atomen bestehen.

Eine etwa 2 cm weite, 130 cm lange Glasröhre *c d* (Fig. 10) ist durch die Stopfen *c* und *m* geschlossen. In *c* ruht der Schwerpunkt des Glasstabes *ab*, der bei *b* eine lose Korkscheibe trägt. Durch Reiben mit einem feuchten Tuchstreifen versetzt man den Glasstab in Längsschwingungen, die in dem Rohre *cd* stehende Wellen erzeugen. Diese Wellen macht man durch eingestreutes Korkpulver oder Kieselsäureanhydrid sichtbar und mifst ihre Länge, um sie mit der Länge des Glasstabes zu vergleichen. Kennt man nun die Schallgeschwindigkeit im Glase, so kann man daraus die Geschwindigkeit in jedem Gase bestimmen, mit dem man das Rohr *cd* durch r_1 und r_2 gefüllt hat.

Aus der Schallgeschwindigkeit ergiebt sich das Verhältnis der specifischen Wärmen; beträgt dieses 1,67, wie bei den Edelgasen (Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon) und bei den Metalldämpfen, so bestehen die Moleküle des Gases nur aus einem Atom, und mit der Molekulargewichtsbestimmung aus der Gasdichte ist gleichzeitig auch die Atomgewichtsbestimmung fertig. Im andern Falle erhält man viel niedrigere Werte (S. 41).

Die sicherste und schärfste Methode zur Unterscheidung einatomiger Grundstoffe von mehratomigen und zur Bestimmung der Atomanzahl im Molekül

bietet aber für alle im Gaszustande bekannten Elemente die Beobachtung der Volumverhältnisse beim chemischen Umsatz.

Die Volumverhältnisse bei den chemischen Umsetzungen, die im folgenden abgehandelt werden, liefern den exakten Beweis, dafs nicht nur das Molekül des Chlors, des Broms und des Jods, sondern auch die Moleküle des Wasserstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs aus je zwei gleichen Atomen bestehen. Also auch bei diesen noch bei recht niedrigen Temperaturen permanenten und bei Glühhitze nicht dissociirenden Gasen ist die Unregelmäfsigkeit, welche sie hinsichtlich ihrer specifischen Wärme zeigen, auf eine innermolekulare Bewegung zurückzuführen, indem die beiden Atome, welche bei diesen Gasen zu je einem Molekül vereinigt sind, Schwingungen gegen einander auszuführen vermögen. In dem Phosphor werden wir gar einen Körper kennen lernen, der einen aus vieratomigen Molekülen bestehenden, recht beständigen Dampf liefert. Andere Dämpfe, deren Moleküle den Volumverhältnissen nach ebenfalls aus einer gröfseren Zahl gleicher Atome zusammengesetzt sind, wie z. B. der Dampf des Schwefels oder des Arsens, sind leichter zersetzlich und gehen bei hoher Temperatur unter sehr starker Volumvermehrung in leichtere, aus zwei- oder einatomigen Molekülen bestehende Dämpfe über.

Räumliche Gesetzmäfsigkeiten bei der chemischen Vereinigung gasförmiger Elemente.

Gasförmige Körper verbinden sich nur in einfachen Raumverhältnissen.

Wenn sich gasförmige Körper mit einander vereinigen, so geschieht dies nicht nur nach unveränderlichen relativen Gewichtsmengen, sondern auch nach bestimmten einfachen Raum- oder Volumverhältnissen, welche sich nach dem Avogadroschen Gesetze (S. 35) leicht im voraus berechnen lassen. Die Thatsache, dafs sich in gleichen Räumen verschiedener Gase gleich viel Moleküle befinden, haben wir ja bereits als eine notwendige Folge der mechanischen Grundeigenschaften der Gase erkannt.

Einatomige Gase können bei chemischen Reaktionen niemals an Volumen zunehmen.

Dieses Gesetz führt nun zu höchst merkwürdigen Folgerungen, wenn wir es auf die Umsetzung eines ganz einfachen, also aus einatomigen Molekülen bestehenden Elementargases anwenden. Da die Moleküle eines solchen Gases nicht mehr zerlegbar sind, so kann auch durch die Verbindung des Gases mit irgend einem andern Elemente die Anzahl der vorhandenen Moleküle und damit auch der Raum, den diese einnehmen, in keiner Weise vermehrt werden.

Bei den einatomigen Edelgasen Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon läfst sich dies nicht zeigen, weil sie keine Neigung besitzen, mit andern Elementen Verbindungen einzugehen. Dagegen eignen sich die sehr reaktionsfähigen Dämpfe der Metalle dazu. Mit allen im Gaszustande bekannten Metallen läfst sich also dieses überraschende Experiment ausführen.

Dies läfst sich bei den Metalldämpfen experimentell nachweisen.

Werfen wir z. B. in ein mit Quecksilberdampf gefülltes Gefäfs, etwa in eine erhitzte Victor Meyersche Birne (*A* in der Fig. 7 auf S. 66), festes Jod hinein, so verdampft das Jod sofort, aber eine Vermehrung des Dampfvolumens tritt merkwürdigerweise dadurch nicht

ein. Die Ursache liegt darin, dafs das Jod in dem Mafse, als es verdampft, sich sofort mit dem Quecksilber zu dampfförmigem Quecksilberjodür HgJ oder Quecksilberjodid HgJ_2 verbindet. Da nach den Gleichungen

$$Hg + J = HgJ$$
$$Hg + 2J = HgJ_2$$

aus jedem Quecksilbermolekül ein Molekül Quecksilberjodür oder ein Molekül Quecksilberjodid wird, so bleibt die Anzahl der Moleküle und damit auch das Volumen völlig ungeändert.

Leiten wir in das mit Quecksilberdampf gefüllte Gefäfs Chlorgas ein, so ist die Erscheinung wo möglich noch auffallender. In ein Litergefäfs voll Quecksilberdampf können wir einen halben, ja sogar einen ganzen Liter Chlorgas einleiten, ohne dafs das Volumen irgendwie zunimmt. Die Reaktion verläuft auch hier in zwei Phasen; nach Zugabe von einem halben Liter Chlorgas ist alles Quecksilber in Quecksilberchlorür $HgCl$ verwandelt nach der Gleichung:

$$2Hg + Cl_2 = 2HgCl;$$

bei weiterem Zuleiten von Chlorgas entsteht Quecksilberchlorid $HgCl_2$:

$$2HgCl + Cl_2 = 2HgCl_2.$$

Auch bei diesen Reaktionen bleibt die Anzahl der Moleküle unverändert, da aus einem Quecksilbermolekül Hg nur ein Molekül Quecksilberchlorür $HgCl$ oder ein Molekül Quecksilberchlorid $HgCl_2$ entstehen kann, also auch aus einem Liter Quecksilberdampf nur ein Liter Quecksilberchlorürdampf oder ein Liter Quecksilberchloriddampf.

Erst wenn auf jedes Molekül Quecksilber ein Molekül Chlor, also auf jeden Kubikcentimeter Quecksilberdampf ein Kubikcentimeter Chlorgas zugetreten ist, verschwindet das ferner zugeleitete Gas nicht mehr, sondern trägt in normaler Weise zur Vermehrung des Dampfvolumens bei.

Analog dem Jod und dem Chlor verhält sich auch gegen den Quecksilberdampf z. B. das Brom und der Schwefel. Andere Elemente verbinden sich nicht so direkt mit dem Quecksilber durch einfaches Zusammenbringen in der Wärme; stellt man aber auf Umwegen ihre Quecksilberverbindungen her, so ergiebt sich das nämliche Resultat: es existirt *keine einzige* Quecksilberverbindung, die im Gaszustande einen gröfseren Raum einnimmt als das in ihr enthaltene Quecksilber. Ebenso verhält es sich mit den übrigen im Gaszustande bekannten Metallen, und wir können ganz allgemein den Satz aufstellen:

Die Metalle beanspruchen im Gaszustande ebenso viel Raum wie ihre Verbindungen.

Im Dampfzustande nimmt keine Metallverbindung einen gröfseren Raum ein als das in ihr enthaltene Metall. Alle einfachen Metallverbindungen nehmen in Gasform bei genügend hoher Temperatur genau den gleichen Raum ein wie das darin enthaltene Metall.

Erst in dieser Allgemeinheit liegt das Überzeugende der besprochenen Thatsachen, die zu dem Schlusse führen, dafs die Moleküle der Metalle nur aus einem Atome bestehen, und dafs demgemäfs die Molekulargewichte der Metalle gleichzeitig ihre Atomgewichte sind.

Bei einigen sehr bekannten, nicht metallischen Elementargasen, dem Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, läfst sich dagegen mit Leichtigkeit eine Spaltung des Moleküles in zwei Atome durch chemischen Umsatz erzielen.

Die nichtmetallischen Gase: Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, beanspruchen dagegen nur halb so viel Raum als ihre einfachsten gasförmigen Verbindungen.

Auf Seite 72 haben wir unter anderm ein Experiment beschrieben, bei welchem aus einem halben Liter Chlorgas durch Einwirkung von Quecksilberdampf ein ganzer Liter Quecksilberchlorürdampf entsteht. Dieses einzige Experiment beweist schon mit voller Schärfe, dafs das Molekül des Chlorgases spaltbar ist: aus einem Volumen Chlorgas entstehen zwei Volumina Quecksilberchlorürdampf, also auch aus jedem Molekül Chlor zwei Moleküle Quecksilberchlorür nach der Gleichung:

$$2\,Hg + Cl_2 = 2\,HgCl.$$

Ebenso verhält sich das Chlorgas vielen andern Elementen gegenüber.

Läfst man z. B. im Licht oder in der Wärme auf Chlorgas Wasserstoffgas einwirken, so entstehen wiederum aus jedem Liter Chlorgas zwei Liter Salzsäuregas, also aus jedem Molekül Chlorgas zwei Moleküle Salzsäuregas. Messen wir aber die Menge von Wasserstoffgas, welche notwendig ist, um einen Liter Chlorwasserstoffgas zu erzeugen, so ergiebt sich, dafs auch von diesem Gase nicht ein ganzer, sondern nur ein halber Liter verbraucht wird. Dieser einfache Versuch beweist also nicht nur die zusammengesetzte Natur des Chlormoleküls, sondern gleichzeitig auch die zusammengesetzte Natur des Wasserstoffmoleküls.

Dies liegt daran, dafs ihre Moleküle zusammengesetzter Natur sind.

Auf Grund dieser Beobachtungen werden wir also die Umsetzung zwischen Wasserstoff und Chlor nicht in die einfache Form

$$H + Cl = HCl$$

kleiden dürfen, wie man dies früher wohl oft gethan hat. Der genaue Ausdruck der Thatsachen wird vielmehr durch die Gleichung

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

gegeben. Eine strenge Beobachtung der bei solchen Formelbildern sich darbietenden, dem Anfänger auf den ersten Blick vielleicht nebensächlich und unbedeutend erscheinenden Unterschiede ist nicht nur vom theoretischen Standpunkte aus geboten. Die richtige Formulirung der beim chemischen Umsatze gasförmiger Körper stattfindenden Reaktionen hat vielmehr gleichzeitig eine eminent praktische Bedeutung,

Die chemischen Formeln sind der einfachste Ausdruck nicht nur für die gewichtlichen, sondern auch für die räumlichen Gesetzmäſsigkeiten bei chemischen Umsetzungen.

weil die chemischen Gleichungen uns nicht allein angeben, welche Gewichtsmengen, sondern auch welche Raummengen der Gase mit einander in Reaktion treten. Wir wollen dies an einigen Beispielen erläutern, indem wir der oben gegebenen Bildungsgleichung des Salzsäuregases (Chlorwasserstoffgases) noch zwei andere Gleichungen beifügen.

Der Wasserstoff giebt Verbindungen nicht nur mit Chlor, sondern auch z. B. mit Sauerstoff und mit Stickstoff. Das Wasser H_2O entsteht direkt aus den beiden Elementen Wasserstoff und Sauerstoff; das Ammoniakgas NH_3 läſst sich auf Umwegen aus seinen Grundstoffen Wasserstoff und Stickstoff erhalten. Bei allen drei Verbindungen, dem Salzsäuregas, dem Wasser und dem Ammoniakgas, können wir eine Zerlegung in ihre Elemente durch elektrische Energie erzielen. Die Gleichungen, welche diese drei Umsetzungen schildern, lauten:

$$2\,HCl = H_2 + Cl_2,$$
$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2,$$
$$2\,H_3N = 3\,H_2 + N_2;$$

denn aus zwei Litern Salzsäuregas entsteht nur ein Liter Wasserstoffgas und ein Liter Chlorgas, aus zwei Litern Wasserdampf dagegen entstehen zwei Liter Wasserstoffgas neben einem Liter Sauerstoffgas, endlich aber aus zwei Litern Ammoniakgas drei Liter Wasserstoffgas neben einem Liter Stickgas.

Diese Versuche beweisen zugleich, daſs die Moleküle aller vier besprochenen Elementargase nicht ganz einfacher Natur sind, sondern sich in je zwei Atome spalten lassen. In voller Übereinstimmung damit steht die auf Seite 41 bereits erläuterte physikalische Unregelmäſsigkeit, welche gerade diese vier Gase, und mit ihnen das dem Chlor so ähnliche Brom, gegenüber den sich ganz normal verhaltenden Elementen Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Quecksilber zeigen.

Typische Verbindungen.

Den oben besprochenen drei Verbindungen: dem Salzsäuregas, dem Wasser und dem Ammoniak, wollen wir für unsere weiteren Betrachtungen noch das Methan zugesellen, ein aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehendes Gas, welches nach der Formel CH_4 zusammengesetzt ist, sich in den Kohlengruben und in den Sümpfen entwickelt und daher in der Praxis meist als Sumpfgas oder Grubengas bezeichnet wird. Wir haben dann folgende Reihe von Wasserstoffverbindungen:

$$ClH,\quad OH_2,\quad NH_3,\quad CH_4.$$

Man thut gut, sich diese vier Verbindungen ihrem Charakter nach genau einzuprägen, denn sie sind vorbildlich für die Zusammensetzung und die Eigenschaften sehr vieler anderer Verbindungen. Man bezeichnet die genannten vier Stoffe daher auch als typische Verbindungen. Diese Stoffe unterscheiden sich wesentlich von einander durch die in gleichen Räumen enthaltenen ganz verschiedenen Wasser-

stoffmengen, die sich zu einander verhalten wie 1:2:3:4. Wenn es uns möglich wäre, den Wasserstoff so aus diesen vier Verbindungen abzuscheiden, dafs er ein aus einatomigen Molekülen bestehendes Gas darstellte, so würde ein Liter Salzsäuregas einen Liter, ein Liter Wasserdampf zwei Liter, ein Liter Ammoniakgas drei Liter und ein Liter Grubengas vier Liter Wasserstoff liefern. Dafs die Wasserstoffvolumina in Wirklichkeit nur halb so grofs gefunden werden, hat seinen Grund lediglich in der Eigentümlichkeit des Wasserstoffs, sich beim Freiwerden sofort zu zweiatomigen Molekülen zu polymerisiren.

Wenn man nun den genannten vier typischen Verbindungen andere Verbindungen zuordnet, so gelangt man zu einer weiteren Einteilung der Elemente in eine Anzahl von Gruppen. Wenn wir nämlich sehen, dafs das Brom z. B. mit dem Wasserstoff eine Verbindung HBr liefert, die nach dem Typus des Salzsäuregases HCl zusammengesetzt ist, so liegt es nahe, das Brom mit dem Chlor in Parallele zu stellen; ebenso den Schwefel mit dem Sauerstoff, weil er eine Verbindung H_2S liefert, den Phosphor mit dem Stickstoff, weil seine Wasserstoffverbindung nach der Formel PH_3 zusammengesetzt ist, und endlich das Silicium und das Zinn mit dem Kohlenstoff, weil sie Verbindungen $SiCl_4$ und $SnCl_4$ liefern, welche nach dem Typus des Grubengases zusammengesetzt erscheinen. Man bezeichnet ferner als Valenz oder Wertigkeit die Eigentümlichkeit gewisser Elemente, mit Vorliebe nur eine ganz bestimmte Anzahl von Wasserstoffatomen oder auch von Chloratomen oder damit verwandten andern Atomen zu binden.

Brom gehört zur Gruppe des Chlors, Schwefel zu der des Sauerstoffs, Phosphor zur Stickstoffgruppe, Si und Sn zum C.

Valenz.

Was die Atome veranlafst, zu zusammengesetzten Molekülen sich zu vereinigen, wissen wir nicht. Die rätselhafte Kraft, welche bei ihnen wirksam ist, nennt man Affinität oder Verwandtschaft; früher brauchte man speciell für die Erscheinungen des doppelten Umsatzes auch vielfach das Wort Wahlverwandtschaft.

Affinität.

Diese Ausdrücke sind sehr alt, haben ihre bestimmte Geschichte und werden sich vor der Hand wohl kaum beseitigen lassen, obwohl sie so unglücklich wie möglich gewählt sind. Schon eine ganz oberflächliche Betrachtung chemischer Vorgänge zeigt nämlich, dafs nicht diejenigen Atome die gröfste Affinität zu einander zeigen, welche verwandte Eigenschaften besitzen, sondern dafs im Gegenteil die Elemente sich am festesten binden, deren Eigenschaften ganz unähnlich sind. Dieser Umstand weist auf eine Analogie zwischen den Affinitätserscheinungen und den elektrischen Erscheinungen hin, da auch bei der Elektricität die polar entgegengesetzt geladenen Körper sich am stärksten anziehen. In der That sind seit Berzelius eine Reihe von Versuchen gemacht worden, die chemische Wahlverwandtschaft auf elektrische Erscheinungen zurückzuführen. Diese Bestrebungen haben im einzelnen zwar zu schönen Ergebnissen geführt, eine Lösung des Rätsels der chemischen Affinität bis jetzt aber nicht gebracht.

Zweiter Teil.

Metalloide.

Die meisten Grundstoffe haben metallische Eigenschaften.

Bei weitem die Mehrzahl der auf S. 50 und 61 aufgeführten 77 chemischen Grundstoffe sind feste, mehr oder weniger leicht schmelzbare Körper von hohem Glanze und aufserordentlicher Undurchlässigkeit für das Licht, welche Wärme und Elektricität gut leiten und zwar im kalten Zustande noch besser als im erhitzten. Diese Grundstoffe nennen wir Metalle; wir zählen deren 56.

Nur wenige machen eine Ausnahme.

Während wir somit den metallischen Zustand als den normalen bei den Grundstoffen betrachten müssen, zeigt eine verhältnismäfsig kleine Schar von Elementen wesentlich abweichende Eigenschaften. Zum Teil gasförmig oder doch leicht flüchtig, zum Teil starr bis zur Unschmelzbarkeit, leiten sie Wärme und Elektricität schlecht und zwar im kalten Zustande noch schlechter als im erhitzten. Ihnen fehlt der Metallglanz; sie werden Nichtmetalle oder Metalloide genannt. Die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, welche die Nichtmetalle bei chemischen Reaktionen darbieten, veranlafst uns, diese Gruppe von Elementen zuerst abzuhandeln.

Von den 77 Elementen wollen wir folgende 21 Grundstoffe als Metalloide bezeichnen:

Antimon	Germanium	Sauerstoff
Argon	Helium	Schwefel
Arsen	Jod	Selen
Bor	Kohlenstoff	Silicium
Brom	Krypton	Stickstoff
Chlor	Neon	Wasserstoff
Fluor	Phosphor	Xenon.

Die Grenze ist keine scharfe.

Diese Auswahl bleibt bis zu einem gewissen Grade eine willkürliche, denn einige der genannten Grundstoffe, z. B. das Antimon und das Germanium, nähern sich in ihren Eigenschaften den Metallen. Eine strenge Grenzlinie läfst sich eben überhaupt nicht ziehen; wir werden später unter den Metallen wieder solche kennen lernen, welche, wie z. B. das Osmium, stark zu den Metalloiden hinneigen.

Diejenigen Metalloide, welche nur ein Atom Wasserstoff zu binden vermögen, können wir als einwertig von den übrigen absondern, welche sich, je nachdem ihre Wasserstoffverbindungen nach dem Typus

(S. 74) des Wassers, des Ammoniaks oder des Sumpfgases zusammengesetzt sind, in drei weitere Gruppen ordnen. Dazu kommen als fünfte Unterabteilung die Edelgase, welche, ähnlich den Edelmetallen, allen chemischen Einflüssen widerstehen.

Einwertig:	*Zweiwertig:*	*Dreiwertig:*	*Vierwertig:*	*Ohne Verbindungsfähigkeit:*
Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlenstoff	Helium
Chlor	Schwefel	Phosphor	Silicium	Neon
Brom	Selen	Arsen	Germanium	Argon
Jod		Antimon		Krypton
Fluor		Bor		Xenon .

Die Valenz der Metalloide ist keine unveränderliche Eigenschaft.

Da diese Wertigkeit oder Valenz der Metalloide aber häufig eine andere wird, wenn wir nicht die Verbindungen mit Wasserstoff, sondern z. B. diejenigen mit Sauerstoff der Betrachtung zu Grunde legen, so müssen wir die Valenz als eine zwar wichtige, aber doch nicht unveränderliche Eigenschaft dieser Grundstoffe auffassen. Die Angabe der Wertigkeit eines Elementes wird uns daher zunächst mehr als mnemotechnisches Hülfsmittel von Nutzen sein. Denn gehen wir der Sache auf den Grund, und beachten wir, dafs Chlor, Brom, Jod in gewissen Verbindungen dreiwertig, fünfwertig und siebenwertig auftreten, während dem Wasserstoff und dem Fluor die Fähigkeit dazu ganz abgeht; dafs Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon in vielen Verbindungen fünfwertig sind, das Bor dagegen sich ausschliefslich dreiwertig zeigt: so erhellt, dafs in den oben gewonnenen vier Gruppen von Nichtmetallen doch zum Teil noch sehr heterogene Elemente bei einander stehen. Um festere Merkmale für die Gruppirung zu gewinnen, werden wir daher noch etwas näher auf das Wesen des metalloiden Zustandes eingehen müssen.

Einteilung der Metalloide in sechs Gruppen.

Die Ursachen, aus welchen die Metalloide in ihren Eigenschaften vom normalen metallischen Zustande abweichen, sind sehr verschieden. Wir können nach dieser Richtung sechs Gruppen von Nichtmetallen unterscheiden. Drei Elemente, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, bilden Moleküle von je zwei sehr fest mit einander verbundenen Atomen; dadurch ist ihr Verbindungsvermögen so vollständig befriedigt, dafs diese Moleküle fast gar keine anziehenden Kräfte auf einander ausüben und daher vollkommene Gase sind; fünf andere, nämlich die oben genannten Edelgase, besitzen anscheinend keine Affinitätskräfte, haben schon in freiem Atomzustande Gasform und kommen daher dem Verhalten eines idealen Gases (S. 33) noch erheblich näher, als jene drei Hauptgase. Anderseits bildet der Schwefel mit dem Selen eine Gruppe minder flüchtiger Metalloide, welche im festen Zustande offenbar ein recht hohes Molekulargewicht besitzen, in Dampfform bei höherer Temperatur aber zweiatomige Moleküle geben; der Phosphor mit dem Arsen und Antimon eine weitere Gruppe, welche durch die Neigung zur Bildung vieratomiger Moleküle charakterisirt

ist. Endlich ist eine weitere Gruppe sehr flüchtiger Elemente gekennzeichnet durch zweiatomige Moleküle, welche eine überraschend grofse Reaktionsfähigkeit und Neigung zum Zerfall in einatomige Moleküle zeigen: dies sind die Halogene. Die letzte Gruppe bildet im Anschlufs an den Kohlenstoff eine kleine Zahl starrer, sehr schwer flüchtiger Grundstoffe, ausgezeichnet durch die grofse Festigkeit, mit welcher ihre Atome sich mit gleichen Atomen zu gröfseren Molekülen vereinigen. Wir werden demgemäfs die Metalloide in dieser Reihenfolge behandeln:

I. Gruppe (Hauptgase):	*II. Gruppe (Edelgase):*	*III. Gruppe (Schwefelgruppe):*
Sauerstoff	Helium	Schwefel
Wasserstoff	Neon	Selen.
Stickstoff.	Argon	
	Krypton	
	Xenon.	

IV. Gruppe (Halogene):	*V. Gruppe (Phosphorgruppe):*	*VI. Gruppe (Kohlenstoffgruppe):*
Chlor	Phosphor	Bor
Brom	Arsen	Kohlenstoff
Jod	Antimon.	Silicium
Fluor.		Germanium.

I. Gruppe:

Hauptgase.

Sauerstoff, O_2.

Synonyma: Oxygenium; Dephlogistisirte Luft, Feuerluft, Lebensluft, Atemluft; Oxygène (franz.); Oxygen (engl.); Кислородъ *(Kislorod, russ.).*

Atomgewicht: O = 15,88. Molekulargewicht: O_2 = 31,76. Siedepunkt — 181 Grad. Dichte des flüssigen Sauerstoffs beim Siedepunkt (Wasser = 1) 1,135. Gasdichte auf Wasserstoff = 1 bezogen 15,875; auf Luft = 1 bezogen 1,1056. Absolutes Gewicht: 1 Liter bei 0 Grad und 760 mm Barometerstand wiegt unter dem 45. Breitengrade im Meeresniveau 1,4292 g. Zweiwertig.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist, wie wir bereits aus der Tabelle auf Seite 52 ersehen haben, derjenige Grundstoff, welcher in der gröfsten Menge auf unserer Erdrinde vorkommt. Wasser, Luft und Erde — alles dies sind sauerstoffhaltige Stoffe. Trockene Luft enthält davon etwa 21 Proz.; die Felsgesteine, durch deren Verwitterung die Erde entsteht, enthalten 44 bis 48 Proz. Sauerstoff, und reines Wasser enthält sogar 88,8 Proz. Sauerstoff.

Bildung. In der Natur bilden sich täglich grofse Mengen von Sauerstoffgas durch die Thätigkeit der grünen Pflanzenteile, welche unter Mitwirkung des Sonnenlichtes Kohlendioxyd und Wasser unter Sauerstoffentwickelung zu zerlegen vermögen.

Zur Darstellung von Sauerstoff kann man von der Luft ausgehen, welche das Sauerstoffgas in freiem Zustande enthält; es ist aber nicht ganz leicht, dieses Element aus der Luft in reinem Zustande zu gewinnen, da die Scheidung von den übrigen luftförmigen Bestandteilen der Atmosphäre, namentlich die Scheidung von Stickstoff, welcher die Hauptmenge der atmosphärischen Luft ausmacht, erhebliche Schwierigkeiten verursacht. Leichter erhält man reinen Sauerstoff durch Zersetzung des Wassers; das bequemste Ausgangsmaterial zur Darstellung von Sauerstoff bieten aber eine Anzahl sauerstoffreicher Verbindungen, welche sich leicht unter Freiwerden von Sauerstoff zersetzen. Zum Teil thun sie dies schon beim einfachen Erhitzen; das „rote Präcipitat" oder Quecksilberoxyd giebt dabei, wie wir auf Seite 47 gesehen haben, die Gesamtmenge seines Sauerstoffs ab nach der Gleichung

Darstellung: aus Luft, durch Wasserzersetzung, aus sauerstoffreichen Verbindungen,

$$2\,HgO = 2\,Hg + O_2;$$

ähnlich verhält sich das Kaliumchlorat oder chlorsaure Kalium, welches 39,17 Proz. Sauerstoff enthält und diesen bei hoher Temperatur vollständig abgiebt:

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2.$$

Andere Körper, wie z. B. der Salpeter, geben beim Erhitzen nur einen Teil ihres Sauerstoffs ab; wieder bei anderen, z. B. beim Braunstein (Mangandioxyd) oder beim Kaliumdichromat (rotes chromsaures Kalium), wird die Sauerstoffentwickelung durch Zugabe starker Säuren (Schwefelsäure) erleichtert. Eine kleine Gruppe sauerstoffreicher Verbindungen endlich giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff ab, wenn sie mit fein verteilten Edelmetallen, mit Metallsalzen oder auch mit gewissen anderen sauerstoffhaltigen Substanzen in Berührung gebracht werden.

So ist z. B. das Wasserstoffsuperoxyd ein Körper, der neben kaum 6 Proz. Wasserstoff 94,08 Proz. Sauerstoff enthält und die Hälfte dieser Sauerstoffmenge sehr leicht abgiebt. In reinem Zustande läfst sich das Wasserstoffsuperoxyd einige Zeit aufbewahren; sehr viele Körper veranlassen es aber, unter lebhaftem Aufschäumen die Hälfte seines Sauerstoffs in Gasform abzugeben und sich dabei in einfaches Wasser zu verwandeln:

aus Wasserstoffsuperoxyd

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2.$$

Besonders geeignet zur Darstellung von Sauerstoff ist nun die Einwirkung anderer **sauerstoffhaltiger** Körper auf Wasserstoffsuperoxyd, wenn diese sauerstoffhaltigen Körper in Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd auch ihrerseits veranlafst werden, Sauerstoff abzugeben. Dies thun z. B. das Kaliumpermanganat (übermangansaures Kalium) und die Hypochlorite (unterchlorigsauren Salze). Letztere geben dabei die Gesamtmenge ihres Sauerstoffs ab; für das Natriumhypochlorit (unterchlorigsaure Natrium), dessen Lösung als Bleichflüssigkeit (Eau

und Hypochloriten.

de Labarraque) allgemein bekannt ist, läfst sich diese Reaktion durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$NaClO + H_2O_2 = NaCl + O_2 + H_2O.$$

Nach den auf S. 62 angestellten Betrachtungen ist es leicht, die Menge des Sauerstoffgases zu berechnen, welche nach dieser Gleichung frei wird, wenn man sich nur merkt, dafs die Gase bei Zimmertemperatur in je 24 Litern ein Mol oder Grammmolekül enthalten (S. 38). Um einen Liter Sauerstoff zu entwickeln, hat man also nach obigen Gleichungen nur $^1/_{24}$ Mol oder 3,1 g Natriumhypochlorit nötig, während von Quecksilberoxyd $^1/_{12}$ Mol oder 25,2 g, von Kaliumchlorat $^1/_{36}$ Mol oder 3,4 g erforderlich sind. Bei Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds für sich liefert $^1/_{12}$ Mol oder 2,8 g einen Liter Sauerstoff, während bei Zersetzung mit Natriumhypochlorit $^1/_{24}$ Mol oder 1,4 g Wasserstoffsuperoxyd genügen. In der Praxis nimmt man statt des Natriumhypochlorits das Calciumhypochlorit, welches in dem Chlorkalk oder Bleichkalk jederzeit leicht zugänglich ist. Die Einzelheiten der Methoden, welche sich im Laufe vieljähriger Erfahrung als praktisch zur Bereitung von Sauerstoff bewährt haben, sollen erst S. 89 bis 92 behandelt werden, da es uns hier zunächst nur darauf ankam, einen allgemeinen Überblick über die Wege zu geben, welche zur Entwickelung dieses Gases eingeschlagen werden können.

Eigenschaften.

Farbloses, geruch- und geschmackloses Gas.

Die äufseren Eigenschaften des Sauerstoffs sind von denen der uns umgebenden atmosphärischen Luft wenig verschieden. So wie letztere ist er vollkommen durchsichtig, farblos, geruchlos, geschmacklos; dagegen besitzt er ein etwas höheres Volumgewicht als diese; denn setzen wir das Volumgewicht der atmosphärischen Luft = 1, so ist jenes des Sauerstoffs 1,108. Ferner ist sein Lichtbrechungsvermögen geringer als das der atmosphärischen Luft, es verhält sich zur Strahlenbrechung der letzteren wie 0,8616 : 1.

Stellen wir eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Flasche neben eine solche, welche Sauerstoff enthält, und neben diese eine leere, d. h. luftleer gepumpte, so können wir durch unsere äufseren Sinne keinerlei Unterschied wahrnehmen, da eben diese beiden Gase durch die Abwesenheit derjenigen Eigenschaften ausgezeichnet sind, welche auf unsere äufseren Sinne wirken. Davon, dafs zwei dieser Flaschen Gase enthalten, sonach nicht im eigentlichen Sinne leer sind, können wir uns aber leicht überzeugen. Bringen wir nämlich den Inhalt dieser Flaschen in ein Medium, welches nicht gasförmig, sondern flüssig ist und die fraglichen Gase nicht aufzulösen vermag; öffnen wir z. B. die Flaschen, mit der Mündung nach oben gekehrt, unter Wasser oder Quecksilber, so sehen wir in dem Mafse, wie die Flüssigkeit in die Flaschen eintritt, daraus die Gase in Gestalt von sogenannten Luftblasen entweichen, während, wenn wir die luftleer gepumpte Flasche unter einer Flüssigkeit öffnen, letztere sogleich mit Gewalt in die Flasche stürzt, ohne dafs daraus irgend etwas entweicht. Farblose Gase können wir daher erst dann *sehen*, wenn sie sich in Medien befinden, die nicht ebenfalls farblos und gasförmig wie die atmosphärische Luft sind.

Brennbare Körper verbrennen darin mit erhöhtem Glanze, in kürzerer Zeit und mit stärkerer Wärmeentwickelung.

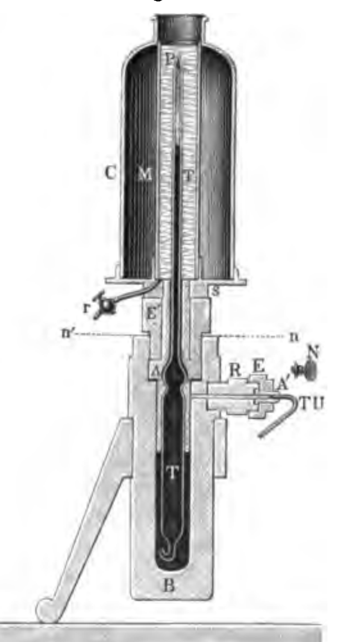
So wenig der Sauerstoff von der atmosphärischen Luft durch sein Aussehen verschieden ist, so leicht ist es, ihn von dieser und von anderen Gasen durch sein Verhalten zu brennenden Körpern zu unterscheiden. Brennbare Körper verbrennen darin nämlich viel rascher, d. h. in kürzerer Zeit, mit viel glänzenderer Lichterscheinung und mit viel bedeutenderer Wärmeentwickelung als in atmosphärischer Luft.

Wenn man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche einen brennenden Holzspan bringt, so geht die Verbrennung sogleich mit viel höherem Glanze als in der Luft von statten, und der Span wird sehr rasch verzehrt. Zieht man den Span wieder heraus und bläst ihn aus, jedoch so, dafs er an einer Stelle zu glimmen fortfährt, bringt ihn aber dann abermals in die Flasche, so entflammt er sich darin von selbst wieder. Schwefel brennt bekanntlich an der Luft mit blafsblauer, sehr wenig leuchtender Flamme. Zündet man nun aber etwas Schwefel an, der sich in einem eisernen, an einem langen Stiele befestigten Löffelchen befindet, und senkt das Löffelchen in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, so verbrennt der Schwefel sehr rasch mit einer schön lasurblauen, stark leuchtenden Flamme. Glimmender Zunder, glimmende Kohle verbrennen im Sauerstoff mit lebhafter Lichtentwickelung; brennender Phosphor mit einem Lichte, das dem der Sonne nahe kommt. So wie die zu Beispielen gewählten Körper verhalten sich alle übrigen, welche in der Luft brennen; alle brennen im Sauerstoff rascher, glänzender und mit stärkerer Wärmeentwickelung.

Auch Eisen verbrennt darin unter lebhaftem Funkensprühen.

Im Sauerstoff brennen aber auch Körper, welche in der Luft entweder nicht oder nur bei sehr hoher Temperatur und bei sehr feiner Verteilung brennen. Wir können z. B. einen Eisendraht, solange wir wollen, in eine Flamme halten, und er wird nicht verbrennen, höchstens wird er glühend; wenn wir aber einen spiralförmig gewundenen Eisendraht oder eine stählerne Uhrfeder, gehörig erhitzt, in eine Flasche mit Sauerstoffgas bringen, so beginnt alsbald das Eisen mit sehr glänzender Lichterscheinung und unter sehr lebhaftem Funkensprühen zu verbrennen.

Fig. 11.



Apparat nach Cailletet zur Verflüssigung von Gasen.

Sauerstoff ist respirabel.

Das Sauerstoffgas ist atembar, d. h. es kann ohne Nachteil eingeatmet werden. Bringt man Tiere in mit Sauerstoff gefüllte Räume, so atmen sie darin gerade so wie in gleich grofsen, mit atmosphärischer Luft gefüllten Räumen. Deshalb wird der Sauerstoff auch Lebensluft genannt. Das Blut solcher Tiere findet man viel heller rot gefärbt. Sauerstoff erteilt überhaupt dem Blute, auch wenn es damit geschüttelt wird, eine hellere Farbe.

In Wasser ist der Sauerstoff sehr

Löslichkeit in Wasser und in Alkohol.

wenig löslich: 100 Volume Wasser lösen bei 0° 4,1 Volume, bei 15° 2,9 Volume Sauerstoff; in absolutem Alkohol ist er leichter löslich: 100 Volume lösen 28 Volume. Über Wasser kann man daher den Sauerstoff auffangen und aufbewahren.

Sauerstoff ist ein vollkommenes Gas.

Der Sauerstoff ist ein vollkommenes Gas, d. h. er läfst sich bei gewöhnlicher Temperatur unter keinem noch so hohen Drucke in den flüssigen Zustand überführen. Natterer, der dies nachwies, hat Drucke von mehr als 3000 Atmosphären angewendet. Bei solchen Drucken erreicht das Sauerstoffgas eine erhebliche Dichte und gehorcht dem Gesetze von Boyle durchaus nicht mehr, weil die Gröfse der Moleküle unter diesen Umständen bereits sehr in Betracht kommt, verglichen mit den zwischen den Molekülen noch vorhandenen leeren Räumen. Trotzdem also der Sauerstoff unter so hohen Drucken sich ebenso schwer zusammendrückbar erweist wie eine Flüssigkeit, so nimmt er doch keine tropfbare Gestalt an.

Seine kritische Temperatur liegt 119° unter Null.

Erst verhältnismäfsig spät hat man erkannt, dafs man zur Verflüssigung des Sauerstoffs unterhalb seiner kritischen Temperatur (S. 24) bleiben mufs, welche bei — 119 Grad liegt. Dabei hat sich dann herausgestellt, dass der zur Verflüssigung des Sauerstoffs notwendige Druck nur ein sehr mäfsiger ist; er beträgt bei — 119 Grad nur 50,8 Atmosphären und ist bei noch niedrigeren Temperaturen entsprechend geringer. Im Jahre 1877 hat Cailletet eine Druckpumpe konstruiren lassen, in welcher Sauerstoff einem Drucke von 300 Atmosphären ausgesetzt wurde; wurde der Druck dann plötzlich aufgehoben, so kühlte sich das zusammengeprefste Gas durch die Ausdehnung so stark ab, dafs die Temperatur unter den kritischen Punkt sank und Tröpfchen flüssigen Sauerstoffs auftraten.

Verflüssigung des Sauerstoffs: Apparat von Cailletet.

Cailletets Apparat eignet sich zu Vorlesungsversuchen, aber nicht zur Darstellung von flüssigem Sauerstoff in Substanz.

Die Fig. 11 (a. v. S.) zeigt den von Cailletet angewandten Apparat in einer verbesserten Form. *T* ist ein in seinem oberen Teile mit dem zu komprimirenden Gase, in seinem unteren Teile mit Quecksilber gefülltes Glasgefäfs. Durch auf das Quecksilber mit einer hydraulischen Presse ausgeübten starken Druck wird das Gas in der oberen Spitze des Rohres *T* zusammengedrückt, wo es durch eine Kühlflüssigkeit, die man in den Mantelraum *P* hineinbringt, auf niedere Temperatur gebracht werden kann.

Apparat von Pictet.

Von ganz anderem Princip ausgehend, hat Pictet im Dezember 1877 flüssigen Sauerstoff in Substanz dargestellt. Sein Apparat ist in Figur 12 abgebildet und beruht auf dem Princip, dafs durch die Verdunstung einer niedrig siedenden Flüssigkeit (Schwefeldioxyd) eine noch niedriger siedende andere Substanz (Kohlendioxyd) verflüssigt und auf niedrige Temperatur gebracht wird. Läfst man nun dieses flüssige Kohlendioxyd im luftleeren Raume verdunsten — wobei das verdunstende Gas wieder verdichtet wird und ebenso wie das Schwefeldioxyd einen Kreislauf durchmacht —, so erzielt man eine Temperatur, die weit unterhalb des kritischen Punktes des Sauerstoffs

liegt. Bei dieser niedrigen Temperatur (etwa — 140°) verflüssigt sich daher der Sauerstoff bereits unter mäfsigem Drucke.

Fig. 12 zeigt den von Pictet angewandten Apparat im Aufrifs. Die schweflige Säure, unter Druck und Kühlung mit kaltem Wasser in *C* verdichtet, tritt als Flüssigkeit nach *U* ein, um dort die flüssige Kohlensäure abzukühlen, so dafs diese bereits auf — 65° vorgekühlt in das Vakuum *V* eintritt, wo die Temperatur nun auf — 140° sinkt.

Lindes Princip.

Ein anderes Princip zur Verflüssigung vollkommener Gase, welches speziell zur Verflüssigung der atmosphärischen Luft Anwendung findet, werden wir weiter unten kennen lernen (Verfahren von Linde).

Siedepunkt des Sauerstoffs.

Die Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs sind von Wroblewski, Dewar und Olszewski festgestellt worden. Der tropfbar verdichtete Sauerstoff bildet eine hellblaue, leicht bewegliche Flüssigkeit und siedet unter gewöhnlichem Atmosphärendruck nach Ladenburg bei — 181°. Wir besitzen also im flüssigen Sauerstoff ein vorzügliches Abkühlungsmittel, da alle Körper, die man in ein offenes Gefäfs mit flüssigem Sauerstoff eintaucht, natürlich dessen Siedetemperatur annehmen. Erreicht man dadurch schon eine sehr niedrige Temperatur, so läfst sich diese durch Absaugen des fortdunstenden Sauerstoffgases noch weiter herabdrücken: in einem Vakuum von nur 9 mm Quecksilberdruck

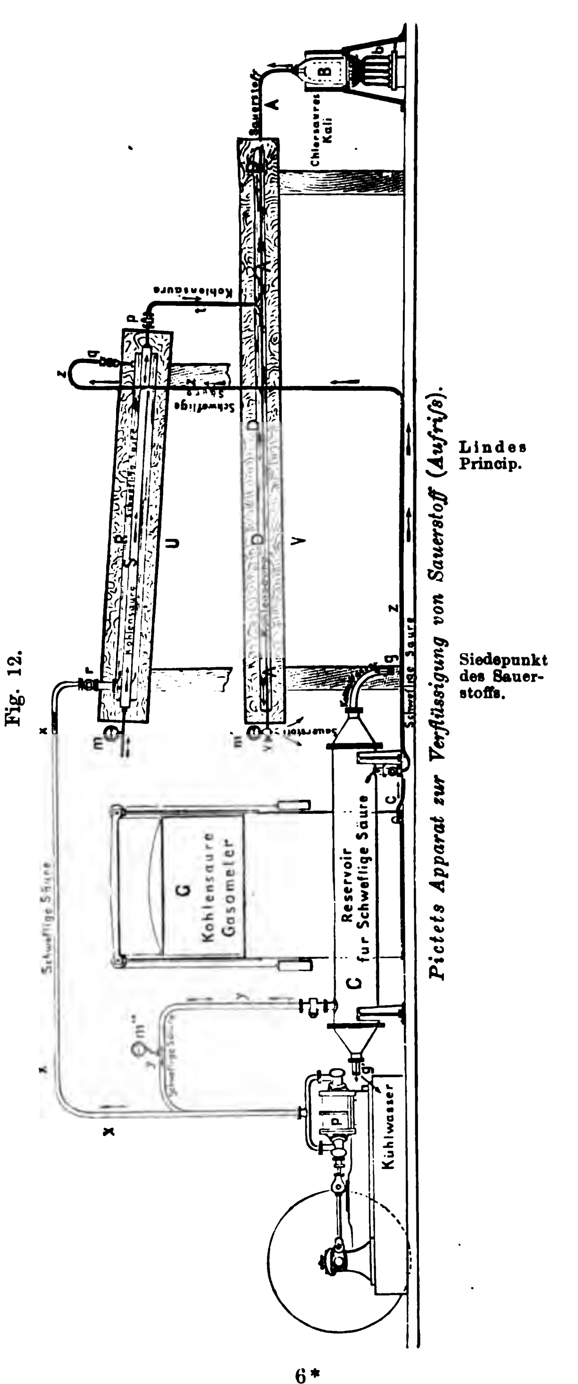


Fig. 12.

Pictets Apparat zur Verflüssigung von Sauerstoff (Aufrifs).

siedet der Sauerstoff schon bei — 225°. Diese Temperatur liegt nur 48° über dem absoluten Nullpunkte.

Specifisches Gewicht des flüssigen Sauerstoffs; starke Ausdehnung durch die Wärme.

Das specifische Gewicht des flüssigen Sauerstoffs ist in sehr hohem Maſse von der Temperatur, sehr wenig vom Drucke abhängig. Bei — 119° beträgt es 0,65, ist also ungefähr dasjenige des Pentals (S. 12), bei — 139° 0,87, also gleich demjenigen eines 70 prozentigen Spiritus; aber unter gewöhnlichem Druck bei seiner Siedetemperatur — 181° ist der Sauerstoff erheblich schwerer als das Wasser; sein specifisches Gewicht beträgt unter solchen Umständen 1,135. Der Ausdehnungskoeffizient des flüssigen Sauerstoffs ist also sehr groſs; Olszewski bestimmte ihn zu 0,017.

Verhalten zu anderen Elementen.

Der Sauerstoff vermag sich mit allen Elementen, nur Helium, Fluor, Neon, Argon, Krypton und Xenon ausgenommen, zu verbinden. Manche Elemente, wie das Rubidium, verbinden sich mit ihm schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei den meisten erfolgt aber die chemische Vereinigung erst in höherer Temperatur. Den Vorgang der Vereinigung der Körper mit Sauerstoff nennt man Oxydation, einen mit Sauerstoff verbundenen Körper oxydirt, jede Sauerstoffverbindung ein Oxyd. Bindet ein Element zwei, drei oder vier Atome Sauerstoff, so bezeichnet man die entstehenden Verbindungen als Dioxyde, Trioxyde oder Tetroxyde, z. B.:

Oxydation.

Oxyde, Dioxyde, Trioxyde, Tetroxyde.

CO_2 Kohlendioxyd
SO_3 Schwefeltrioxyd,
OsO_4 Osmiumtetroxyd.

Manche Körper vermögen sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen zu verbinden, wie wir dies vom Stickstoff bereits auf Seite 56 erörtert haben. So bilden z. B. der Kohlenstoff und der Schwefel je zwei verschiedene Oxyde:

CO	Kohlenoxyd	SO_2	Schwefeldioxyd,
CO_2	Kohlendioxyd	SO_3	Schwefeltrioxyd.

Oxydationsstufen.

Man unterscheidet demgemäſs verschiedene Oxydationsstufen bei einem und demselben Elemente. Die sauerstoffarmen Oxydationsstufen bezeichnet man als Oxydul oder Suboxyd; die sauerstoffreichen als Peroxyd oder Superoxyd. Oxyde, die auf zwei Atome des betreffenden Elementes drei Atome Sauerstoff enthalten, nennt man Sesquioxyde.

Oxydul und Suboxyd. Superoxyd. Sesquioxyd.

Einige Beispiele mögen die Verwendung dieser Ausdrücke erläutern:

MnO Manganoxydul oder Manganmonoxyd,
Mn_2O_3 Manganoxyd oder Mangansesquioxyd,
MnO_2 Mangansuperoxyd oder Mangandioxyd.

PbO Bleioxyd oder Bleimonoxyd,
PbO_2 Bleisuperoxyd oder Bleidioxyd.

Wie man aus den Beispielen ersieht, ist die Verwendung der Ausdrücke Oxydul, Oxyd oder Superoxyd eine einigermaſsen willkürliche;

man sieht zunächst nicht ein, warum der Körper MnO als ein Oxydul, der ganz analog zusammengesetzte Körper PbO dagegen als ein Oxyd bezeichnet wird. Indessen wird sich bei näherer Betrachtung der betreffenden Elemente doch ergeben, daſs diesen Unterscheidungen eine gewisse historische und sachliche Berechtigung zukommt.

Der Akt der chemischen Vereinigung vieler Körper mit Sauerstoff ist von Licht- und Wärmeentwickelung, d. h. von Feuererscheinung begleitet und heiſst dann Verbrennung. Das, was wir im gewöhnlichen Leben Verbrennung nennen, ist die chemische Vereinigung des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Sauerstoffs mit den Elementen des Brennmaterials. Verbrennung in der Luft und im Sauerstoffgase ist daher Oxydation unter Licht- und Wärmeentwickelung. Die Verbrennung ist daher keineswegs, wie der Laie häufig meint, Vernichtung, sondern indem ein Körper verbrennt, nimmt er sogar an Gewicht zu, und zwar um so viel, als er dabei Sauerstoff aufnimmt. Wenn ein Stück Phosphor im Sauerstoffgase verbrannt wird, so bildet sich eine weiſse, schneeähnliche Masse, eben das Verbrennungsprodukt des Phosphors, die Verbindung desselben mit Sauerstoff, welche den Namen Phosphorpentoxyd führt. Hat man das Stück Phosphor vor der Verbrennung genau gewogen, und man sammelt das durch die Verbrennung gebildete Phosphorpentoxyd und wägt es ebenfalls, so findet man, daſs das Phosphorpentoxyd mehr wiegt, als der Phosphor gewogen hatte; zugleich ist aber von dem Sauerstoff, in welchem die Verbrennung stattfand, ein Teil verschwunden. Das Gewicht des verschwundenen Sauerstoffs ist aber genau gleich der Gewichtszunahme, welche das Phosphorpentoxyd gegenüber dem verbrannten Phosphor zeigt. Auf gleiche Weise kann man finden, daſs, wenn Eisendraht im Sauerstoffgase verbrannt wird, das Gewicht der dabei abschmelzenden schwarzgrauen Kugeln: des Eisenoxyduloxydes, gleich ist dem Gewichte des Drahtes und des verschwundenen Sauerstoffgases zusammengenommen. Wenn das Faktum, daſs jeder Körper durch die Verbrennung an Gewicht zunimmt, bei den gewöhnlichen, dem Laien geläufigen Verbrennungen: der Verbrennung des Öls in unsern Lampen, des Paraffins und Wachses in unsern Kerzen, des Holzes im Ofen oder einer Cigarre, nicht deutlich wird, so rührt dies einfach davon her, daſs die durch die Vereinigung des Sauerstoffs mit den Bestandteilen des Öls, des Stearins, des Holzes, der Cigarre etc. gebildeten Produkte: die Verbrennungsprodukte, alle gasförmig in die Luft entweichen, von der sie sich durch ihr äuſseres Aussehen nicht unterscheiden. Bringt man Vorrichtungen an, mittels welcher die gasförmigen Verbrennungsprodukte unserer Brennmaterialien fixirt und gewogen werden können, so findet man auch hier, daſs die Verbrennungsprodukte dem Gewichte nach so viel betragen wie das Gewicht der angewandten Substanz und das Gewicht des dabei aus der Luft verschwundenen Sauerstoffs zusammengenommen (S. 97).

Verbrennung

und Verbrennungstheorie.

Damit ein Körper sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung chemisch vereinige, d. h. verbrenne, muss er in der Regel bis zu einem gewissen Grade erhitzt werden. Der Grad dieser Erhitzung: die Entzündungstemperatur, ist bei den verschiedenen Körpern ein sehr verschiedener, ebenso ist bei den verschiedenen Körpern nicht nur die Wärmemenge; sondern auch die Temperatur sehr verschieden, die infolge der Verbrennung entsteht: Verbrennungstemperatur. Letztere ist im allgemeinen viel höher als die Entzündungstemperatur.

Entzündungs- und Verbrennungstemperatur.

Die Verbrennung in der atmosphärischen Luft ist von der im Sauerstoffgase im wesentlichen nicht verschieden; die erzeugte Wärmemenge ist genau die gleiche. Dagegen ist im Sauerstoffgase der Vorgang ein beschleunigter, die Lichtentwickelung glänzender und die Verbrennungstemperatur eine viel höhere. Man erreicht durch solche Intensivverbrennung, um den üblichen technischen Ausdruck zu gebrauchen, einen viel höheren pyrometrischen Effekt. Die Verbrennung in gewöhnlicher Luft geht so langsam vor sich, weil die Luft ein Gemenge von Sauerstoff und einem andern Gase ist, welches sich der Verbrennung gegenüber indifferent verhält und daher als Verdünnungsmittel des Sauerstoffs wirkt, seine Einwirkung mäſsigt.

Pyrometrischer Effekt.

Die Vereinigung der Körper mit Sauerstoff erfolgt nicht immer unter Feuererscheinung; ein und derselbe Körper kann sich mit ihm bald unter Lichterscheinung, bald ohne dieselbe vereinigen. So verbindet sich das Eisen auch bei gewöhnlicher Temperatur und ohne auffallende Licht- und Wärmeentwickelung mit Sauerstoff. Die hierbei gebildete Oxydationsstufe aber ist eine andere, wie diejenige ist, welche sich bei der Verbrennung des Eisens im Sauerstoff bildet. Ähnlich verhält sich der Phosphor. Andere Stoffe, die überhaupt nicht brennbar sind, wie Stickoxydgas oder salzsaure Chromchlorürlösung, nehmen doch das Sauerstoffgas schon in der Kälte mit groſser Lebhaftigkeit auf.

Die Verbrennung der Körper in reinem Sauerstoffgase ist von so starker Wärmeentwickelung begleitet, daſs durch dieselbe Körper, die im heftigsten Gebläsefeuer nicht schmelzen, wie Platin und Quarz, mit Leichtigkeit zum Schmelzen gebracht werden können.

Groſse Hitze bei der Verbrennung der Körper im Sauerstoffgase.

So wie der Sauerstoff das wesentliche Moment für die in der Luft vor sich gehenden Verbrennungsprozesse darstellt, so ist er auch eine Bedingung des Lebens der Tiere und des Menschen. Durch den Atmungsprozeſs wird eine sehr wichtige Umwandlung des Blutes, die Umwandlung des venösen Blutes in arterielles, vermittelt, indem die eingeatmete Luft einen Teil ihres Sauerstoffs an das Blut abgiebt, und dafür aus dem letztern Kohlendioxyd aufnimmt. Auch die Pflanzen nehmen Luft auf; während aber die Tiere aus letzterer einen Teil ihres Sauerstoffs aufnehmen und für die Zwecke ihres Lebens verwenden und dafür Kohlendioxyd an die Luft abgeben, ist das Verhältnis bei den im Sonnenlichte atmenden Pflanzen ein umgekehrtes; sie nehmen nämlich aus der Luft vorzüglich Kohlendioxyd auf und

Respirationsprozeſs der Tiere. Rolle des Sauerstoffs der Luft dabei. Umwandlung des venösen in arterielles Blut.

Die Pflanzen hauchen Sauerstoffgas aus.

geben Sauerstoff ab. Sie geben also gewissermaſsen der Luft denjenigen Sauerstoff, welchen ihr die Tiere und die brennenden Körper entziehen, wieder zurück.

Dies gilt aber nur von den grünen Pflanzenteilen im Lichte, die Atmung der Blüten ist der tierischen Atmung analog und im Dunkeln nehmen sogar die grünen Pflanzenteile Sauerstoff aus der Luft auf, aber so langsam, daſs nur ein Bruchteil der am Tage von einer Pflanze produzirten Sauerstoffmenge in der Nacht wieder von ihr verzehrt wird.

Geschichtliches. Nachdem der hallische Professor der Medizin Georg Ernst Stahl (1660 bis 1734) eine freilich noch durch das Vorurteil des Plato (S. 44) getrübte Theorie der Verbrennung, Atmung und Verwesung gegeben und die Ansicht ausgesprochen hatte, daſs der Salpeter und ähnliche (sauerstoffreiche) Körper das „blasende Wesen", d. h. den die Verbrennung unterhaltenden und anfachenden Teil der atmosphärischen Luft bereits in sich enthalten, hat Joseph Priestley (1733 bis 1804), ein berühmter Philosoph und Naturforscher geistlichen Standes in England, am 1. August 1774 durch Erhitzen von rotem Präcipitat HgO (vergl. S. 47 und 48) den Sauerstoff in reinem Zustande dargestellt und gezeigt, daſs alle Verbrennungserscheinungen in diesem Gase weit lebhafter und glänzender vor sich gehen als in der gewöhnlichen atmosphärischen Luft. Gleichzeitig war auch in Schweden der gelehrte Apotheker und Chemiker Carl Wilhelm Scheele aus Stralsund (1742 bis 1786) durch eigene Forschungen in den Besitz der nämlichen Kenntnisse gelangt. Da schon die Beobachtungen von Jan Rey (1630), Robert Hooke (1665) und Bayen (1774) bewiesen hatten, daſs die Körper, entgegen der damals herrschenden Ansicht des Plato, durch die Verbrennung schwerer werden, also dabei einen Körper aus der Luft aufnehmen, griff der litterarisch gut durchgebildete französische Physiker A. L. Lavoisier (1743 bis 1794) die Entdeckungen seiner Zeitgenossen Priestley und Scheele so lebhaft auf, daſs sie unter seinem Namen populär geworden sind. Von Lavoisier stammt der Name Oxygenium, französisch *oxygène*, zu deutsch Sauerstoff (vom griechischen ὀξύς, *oxys*, sauer und γεννάω, *gennao*, erzeuge). Er ging nämlich von der Beobachtung aus, daſs eine ganze Reihe von Elementen, wie z. B. der Schwefel, der Stickstoff, das Mangan, das Osmium, das Arsen, bei der Vereinigung mit viel Sauerstoff in Verbindungen übergehen, deren Lösungen in Wasser einen sauren Geschmack besitzen oder doch wenigstens blaue Pflanzenfarben nach Art aller Säuren röten und sich gegen Metalloxyde wie Säuren verhalten. Die hierauf gegründete Annahme Lavoisier's, daſs der Sauerstoff ein wesentlicher Bestandteil aller Säuren sei, hat sich später als irrig erwiesen, wie wir bei der Behandlung der Halogene sehen werden; der Name Sauerstoff oder Oxygenium, der diesem Hauptgase geblieben ist, hat also mehr historische als sachliche Berechtigung. Die Entdecker des Gases bezeichneten es als dephlogistisirte Luft und als Feuerluft, Condorcet dagegen als Lebensluft.

Priestley entdeckte das Sauerstoffgas 1774.

Sauerstoff ist kein notwendiger Bestandteil der Säuren.

Das Atomgewicht des Sauerstoffs wurde zuerst von Gay-Lussac und A. v. Humboldt aus der Dichte im Jahre 1805, dann von Berzelius und Dulong 1819 auf chemischem Wege bestimmt. Alle ältern Versuche besaſsen aber nicht die erforderliche Genauigkeit; der zuverlässige Wert 15,87 bis 15,88 ist zuerst im Jahre 1887 von dem Amerikaner E. H. Keiser nach der Palladiummethode gefunden und seitdem von einer Reihe anderer Forscher bestätigt worden.

Atomgewicht.

Atomgewichtsbestimmungen des Sauerstoffs:

Gay-Lussac und A. v. Humboldt 1805	15,96
Berzelius und Dulong 1819	16,00
Dumas 1842	15,90—16,03
Erdmann und Marchand 1842	15,90—16,00
Stas	15,84
Thomsen 1870	15,96
E. H. Keiser 1887	15,87
Scott und Rayleigh	15,91
Cooke, Richards und Rayleigh	15,87
Noyes 1890	15,89
Dittmar und Henderson	15,87
Leduc 1892	15,88
Morley 1895	15,88
Thomsen 1896	15,87
Berthelot 1898	15,88
E. H. Keiser 1898	15,88
Mittel aller Bestimmungen seit Stas	15,88

Sauerstoff als Normalelement.

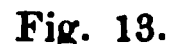
Da die Oxyde der Grundstoffe neben den Halogenverbindungen bei der Bestimmung der Atomgewichte der Elemente eine wesentliche Rolle spielen, hat man, bevor das Atomgewicht des Sauerstoffs genau bestimmt war, vielfach vorgezogen, die Atomgewichte der übrigen Elemente, statt auf Wasserstoff = 1, auf Sauerstoff = 1 zu beziehen, um nicht die Atomgewichtszahlen für alle übrigen Elemente mit der Unsicherheit zu behaften, welche die Zahl für Sauerstoff damals noch besafs. Die ersten Atomgewichtstabellen, welche Dalton im Jahre 1803 aufgestellt hat, beziehen sich auf Wasserstoff = 1, aber schon Berzelius ging dazu über, den Sauerstoff der Berechnung der Atomgewichte als Einheit zu Grunde zu legen, und noch in neuerer Zeit ist durch Brauner nicht ohne Erfolg eine „hinkende Atomgewichtstabelle“ vorgeschlagen worden, welche freilich weder Wasserstoff noch Sauerstoff noch ein anderes leicht wägbares oder bestimmbares Element (Silber, Jod) als Einheit setzte, sondern für Sauerstoff die willkürliche Zahl 16,00 wählte. Wenn diese umständliche Rechnungsweise sich einbürgerte, so wäre H = 1,0075 zu setzen. In Wirklichkeit ist aber gar kein Grund für eine Änderung der Daltonschen Methode mehr ersichtlich, seitdem die Unsicherheit gewichen ist, welche der Atomgewichtszahl für Sauerstoff so lange anhaftete.

Chemische Technik und Experimente.

Aufsammlung von Gasen.

Um gasförmige Körper in reinem Zustande zu erhalten, müssen wir sie bei ihrer Entwickelung aufsammeln und namentlich Sorge tragen, dafs sie sich nicht mit der atmosphärischen Luft vermischen. Die gewöhnlichste Methode der Aufsammlung von Gasen besteht darin, die Entwickelungsgefäfse mittels durchbohrter Stopfen mit Gasleitungsröhren zu versehen, welche man mit ihrer untern Mündung **unter** eine Flüssigkeit bringt, die eine solche sein mufs, in welcher sich das sich entwickelnde Gas nicht auflöst, meist Wasser, Salzwasser oder Quecksilber. Diese Flüssigkeit, die **Sperrflüssigkeit**, befindet sich zweckmäfsig in einer **pneumatischen Wanne**, einem ziemlich tiefen, wannenartigen Gefäfse von Blech, Glas, Porzellan oder aus Holz mit Bleibelag. Diese Wanne trägt etwas unter dem Flüssigkeitsniveau zwischen zwei Falzen eine mit mehreren Löchern versehene Brücke.

Wird nun ein Gas entwickelt, so bringt man die Mündung der Gasleitungsröhre in die Sperrflüssigkeit und unter eines der Löcher der Brücke der pneumatischen Wanne; auf die Brücke selbst aber und über die Mündung der Gasleitungsröhre umgestülpt, das heifst mit dem offenen Ende nach unten, einen Glascylinder, eine Flasche oder eine Glasglocke, welche mit der Sperrflüssigkeit vollkommen gefüllt sein müssen. Die Füllung geschieht, indem man den Cylinder oder die Flasche bis zum Überlaufen mit der Sperrflüssigkeit anfüllt, die Öffnung mit der flachen Hand oder einer Glasplatte verschliefst und nun die Gefäfse umgekehrt auf die Brücke stellt. Wenn die pneumatische Wanne geräumig und tief genug ist, kann man die Füllung der Glascylinder und Flaschen auch so vornehmen, dafs man sie in der Flüssigkeit mit ihrer Mündung nach oben untertaucht, wobei die darin enthaltene Luft entweicht, und sie hierauf, ohne sie aus der Flüssigkeit herauszuheben, umstülpt und auf die Brücke bringt, welche von der Sperrflüssigkeit bedeckt sein mufs. Ist alles gut vorbereitet und die Gasentwickelung beginnt, so tritt das Gas aus der Gasleitungsröhre und der Öffnung der Brücke in das Aufsammlungsgefäfs, steigt darin in Gestalt von Blasen in die Höhe und verdrängt allmählich die Sperrflüssigkeit, welche unten in die pneumatische Wanne abfliefst. Wenn man ein Gas vollkommen rein darstellen will, so mufs man die ersten Portionen des sich entwickelnden Gases entweichen


Fig. 13.



Darstellung von Sauerstoff nach Priestleys Verfahren.

lassen und erst die später kommenden auffangen, denn im Gasentwickelungsapparate und der Gasleitungsröhre ist anfänglich noch atmosphärische Luft, welche sich dem Gase beimischt und dasselbe verunreinigt.

Darstellung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd.

Zur Darstellung von Sauerstoffgas aus rotem Quecksilberoxyd dient der Apparat Fig. 13. Man bringt das Quecksilberoxyd in eine Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, und verbindet das offene Ende derselben vermittelst eines luftdicht schliefsenden durchbohrten Stopfens mit der doppelt tubulirten Vorlage *b*, deren zweiter Tubulus durch einen ebenfalls gut schliefsenden durchbohrten Stopfen mit der Gasleitungsröhre *c* verbunden ist. Letztere taucht in eine mit Wasser gefüllte pneumatische Wanne. Die Entwickelungsröhre wird anfangs mäfsig, dann aber sehr stark erhitzt. Sobald die Zersetzung des Oxydes beginnt, verdichtet sich das frei werdende Quecksilber durch Abkühlung in der Vorlage, der Sauerstoff entwickelt sich gasförmig, geht durch das Wasser der Wanne und sammelt sich in dem auf der Brücke stehenden Glascylinder an. Auch kann man die Entwickelungsröhre, statt sie durch Stopfen mit der Gasleitungsröhre zu verbinden, an einem Ende ausziehen und das ausgezogene, aber offene Ende luftdicht an die Vorlage *b* anfügen. Die ausgezogene Röhre ist in *d* abgebildet.

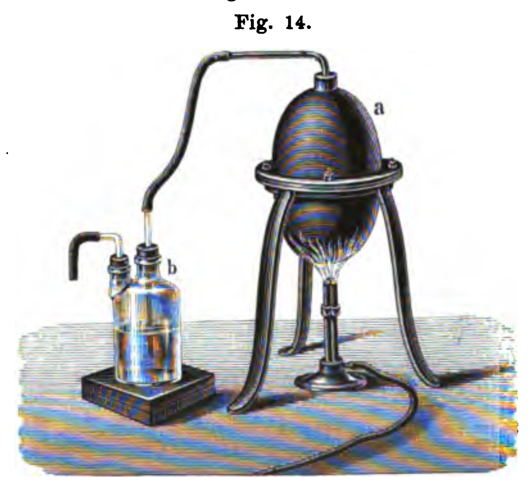
10 g Quecksilberoxyd liefern bei diesem Verfahren 422 ccm Sauerstoff (auf 0° und Normaldruck reducirt), also eine verhältnismäfsig nicht sehr grofse Ausbeute, was darin seinen Grund hat, dafs das Atomgewicht des Quecksilbers hoch ist und der Sauerstoffgehalt des Quecksilberoxyds daher nur 7,41 Proc. beträgt. Reichliche Mengen von Sauerstoff erhält man aus chlorsaurem Kalium, von welchem 10 g 2742 ccm Sauerstoffgas zu liefern imstande sind.

Darstellung von Sauerstoff aus Kaliumchlorat.

Zur Darstellung im kleinen schmilzt man Kaliumchlorat in einer Retorte. Man mischt das Salz zweckmäfsig mit dem gleichen Gewicht reinen ausgeglühten Sandes, wodurch die Zersetzung leichter und gleichmäfsiger stattfindet und das Aufblähen des Salzes beim Erhitzen vermieden wird. Die Retorte mufs von schwer schmelzbarem Glase oder vorher mit einem Thonkitte beschlagen sein. Die Erhitzung darf nur allmählich gesteigert und mufs, wenn das Gas sich sehr rasch zu entwickeln beginnt, durch Verkleinerung der Flamme gemäfsigt werden. Braucht man gröfsere Mengen von Sauerstoffgas, so wendet man als Entwickelungsgefäfs sehr zweckmäfsig eine eiserne Retorte (Fig. 14) an.

Dieselbe besteht aus zwei Halbkugeln von Gufseisen, welche mittels kleiner Schrauben dicht angezogen werden können. Durch Thonkitt wird luftdichter Verschlufs an den Berührungsflächen hergestellt. An die obere Halbkugel ist das eiserne Gasleitungsrohr angefügt. Soll der Apparat zur Sauerstoffentwickelung benutzt werden, so beschickt man die untere Halbkugel mit einem Gemenge von gleichen Teilen chlorsaurem Kalium und Braunstein, so dafs sie davon höchstens bis zur Hälfte erfüllt wird. Die Waschflasche enthält verdünnte Kalilauge, welche dazu dient, dem Sauerstoffgase sich bei Mitanwendung von Braunstein leicht beimengende Spuren von Chlorgas und Kohlensäure zu binden. Die Erwärmung geschieht mittels einer kräftigen Gasflamme. Bei dieser Art der Darstellung hat man stets darauf zu achten, dafs keine organischen Substanzen zugegen sind, und dafs der Braunstein nicht mit Steinkohlenpulver oder Grauspiefsglanzerz verwechselt oder verfälscht ist, da sonst gefährliche Explosionen stattfinden können. Statt der eisernen Retorte können übrigens auch die schmiedeeisernen Flaschen, in welchen das Quecksilber versendet wird, zur Darstellung des Sauerstoffs im gröfseren Mafsstabe benutzt werden.

Fig. 14.



Darstellung von Sauerstoff.

aus saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure.

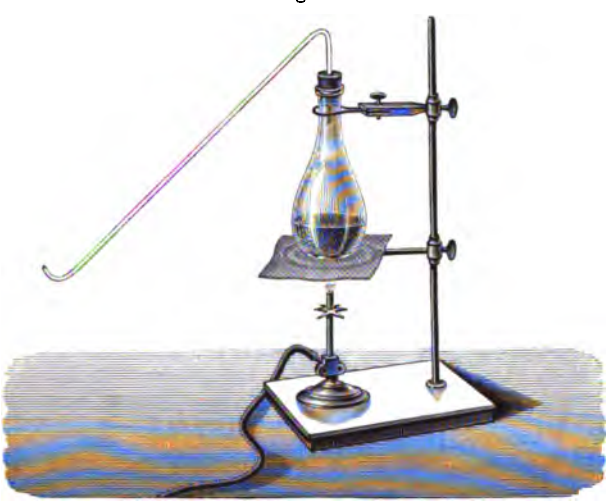
Zur Darstellung des Sauerstoffs aus saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure benutzt man einen Glaskolben (Figur 15), an den eine Gasleitungsröhre gepafst ist. In den Glaskolben bringt man das Salz in gepulvertem Zustande und mischt es innig mit konzentrirter Schwefelsäure,

so dafs das Ganze einen dünnen Brei bildet. Derselbe Apparat dient auch zur Darstellung des Sauerstoffs aus Braunstein und Schwefelsäure. Um die

Sauerstoff aus Braunstein und Schwefelsäure.



Fig. 15.

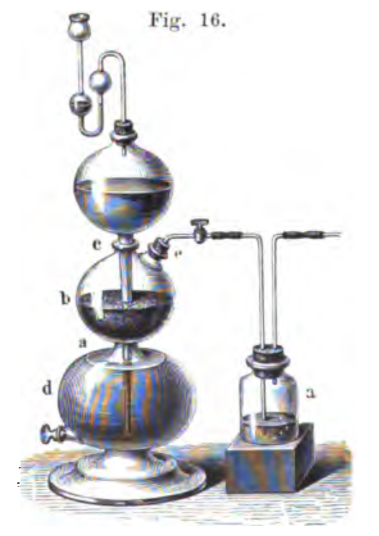


Sauerstoff aus Kaliumdichromat.

Verunreinigung des Gases durch Kohlensäure zu beseitigen, kann man dem Wasser der pneumatischen Wanne etwas Kalkwasser zusetzen.

Sauerstoff im Kippschen Apparate.

Eine sehr bequeme Methode, um Sauerstoff in genau regulirbarem Gasstrome zu erhalten, ist folgende. Man prefst frischen Chlorkalk unter einer Schraubenpresse zwischen Holzplatten zu flachen Kuchen, zerbricht diese Kuchen in kleinere Stücke und füllt damit einen Kippschen Apparat (Fig. 16). Dazu giebt man käufliche Wasserstoffsuperoxydlösung. Sobald das Wasserstoffsuperoxyd mit dem Chlorkalk in Berührung kommt, beginnt eine lebhafte Sauerstoffentwickelung; schliefst man aber den Gashahn des Kippschen Apparates, so drängt das sich aufstauende Gas die Flüssigkeit fort, und die Gasentwickelung hört so lange auf, bis das Gas wieder gebraucht wird.



Kippscher Apparat.

Sauerstoff aus Chlorkalk.

Auf noch billigere Weise läfst sich aus Chlorkalk mittels einer Lösung von Kobalt- oder Kupfersalzen der verfügbare Sauerstoff katalytisch frei machen nach der Gleichung:

$$CaCl_2O_2 = CaCl_2 + O_2.$$

Derartige Verfahren werden ab und zu in der Technik angewendet; aber die Entwickelung geht weniger lebhaft von statten als bei Anwendung von

Wasserstoffsuperoxyd. Man mufs die Reaktion durch Erwärmen auf 70° bis 80° unterstützen und läuft dabei Gefahr, dafs die Ausbeute durch Nebenreaktionen eine erhebliche Einbufse erleidet.

Reiner Sauerstoff aus Luft.

Zur fabrikmäfsigen Darstellung des Sauerstoffgases sind vorzugsweise solche Verfahren geeignet, welche von dem Luftsauerstoff als dem wohlfeilsten Materiale ausgehen. Eine Scheidung des Luftsauerstoffs vom Luftstickstoff läfst sich in sehr vollständigem Mafse auf chemischem Wege, in weniger vollständigem auf mechanischem Wege erreichen.

Chemische Verfahren.

Um auf chemischem Wege den Luftsauerstoff in reinem Zustande zu gewinnen, benutzt man das Verfahren von Brin, welches auf der Thatsache beruht, dass Baryumoxyd BaO gasförmigen Sauerstoff bei einer Temperatur von etwa 550° unter Bildung von Baryumsuperoxyd BaO_2 aufnimmt:

$$2\,BaO + O_2 = 2\,BaO_2,$$

und dafs dieser Prozefs umkehrbar ist, indem bei 700° das Baryumsuperoxyd wieder in Baryumoxyd und Sauerstoff zerfällt:

$$2\,BaO_2 = 2\,BaO + O_2.$$

Man befreit die Luft von Staub, Kohlendioxyd und Wasser und leitet sie unter einem Überdruck von ein bis zwei Atmosphären durch eiserne Retorten, in denen Baryumoxyd auf 700° erhitzt wird. Durch den kalten Luftstrom sinkt die Temperatur in den Retorten auf etwa 550°, und der Sauerstoff der Luft wird aufgenommen, während der Luftstickstoff unverändert durch die Retorten hindurchgeht. Ist die Umwandlung des Baryumoxyds in Baryumsuperoxyd erfolgt, so stellt man den Luftstrom ab, wodurch die Retorten wieder heifser werden und die Entwickelung reinen Sauerstoffs beginnt, welche man durch Erzeugung eines Vakuums von 50 bis 100 mm Quecksilberdruck unterstützt. Ist die Sauerstoffentwickelung beendet, so befindet sich in den Retorten wieder Baryumoxyd, welches aufs neue in der angegebenen Weise durch Luft in das Superoxyd übergeführt werden kann.

Andere Verfahren zur chemischen Abscheidung des Sauerstoffs aus der Luft haben Tessié du Motay und neuerdings Kafsner angegeben. Das erstere gründet sich auf die Eigenschaft des mangansauren Kaliums, im Wasserdampfstrome Sauerstoff abzugeben und beim Erhitzen im trockenen Luftstrome sich wieder durch Aufnahme von Luftsauerstoff zu regeneriren. Kafsner geht dagegen vom bleisauren Kalk $CaPbO_3$ aus, welcher beim Überleiten von Kohlendioxyd in der Hitze Sauerstoff entwickelt:

$$2\,CaPbO_3 + 2\,CO_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,PbO + O_2.$$

Beim Erhitzen an der Luft verwandelt sich das entstandene Gemenge von Calciumkarbonat und Bleioxyd unter Kohlendioxydentwickelung wieder in bleisauren Kalk zurück.

Mechanische Scheidung des Sauerstoffs vom Stickstoff durch Kautschukmembranen,

Zur mechanischen Scheidung des Luftsauerstoffs von dem begleitenden Stickstoff hat man Kautschukmembranen angewandt und, da der Kautschuk für Sauerstoff durchlässiger ist als für Stickstoff, ein Gasgemisch erhalten, welches gegen 92 Proz. Sauerstoff enthielt. Auch die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser, namentlich in glycerinhaltigem Wasser, ist zur Reindarstellung des Luftsauerstoffs versucht worden: man erhält durch systematisches Einpressen von Luft in Wasser und mehrmaliges Wiederholen dieses Verfahrens mit dem von der Flüssigkeit aufgenommenen, durch Absaugen wiedergewonnenen Gase in der That Sauerstoff, welcher nur noch 2 bis 3 Proz. Stickstoff enthält. Aber das Verfahren von Linde (s. unten den Abschnitt über Luft), die Luft zu verflüssigen und das Flüssigkeitsgemisch von Sauerstoff und Stickstoff der fraktionirten Destillation zu unterwerfen, scheint den Vorzug zu verdienen. Flüssige Luft ist um so reicher an Sauerstoff, je länger man sie aufbewahrt.

durch Wasser

und durch fraktionirte Destillation.

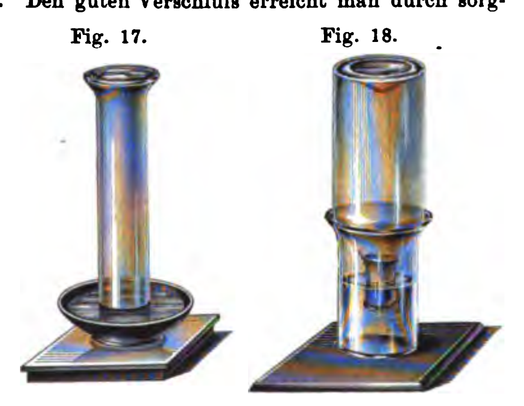
Gasförmiger Sauerstoff kommt in nahtlos gezogenen Stahlcylindern in den Handel, die auf 250 Atmosphären Druck geprüft und unter 100 Atmosphären Druck gefüllt werden. Eine solche Sauerstoffbombe von z. B. 10 Liter Inhalt enthält demnach 1 cbm Sauerstoff. Die Verwendung des Sauerstoffs ist eine sehr vielseitige. Eingeatmet dient er als Heilmittel und als Belebungsmittel in allen Fällen, wo die Versorgung des Blutes mit Sauerstoff gestört worden war und zu befürchten ist, dafs der geschwächte Organismus aus der gewöhnlichen atmosphärischen Luft nicht rasch genug sich mit Sauerstoff versorgen könnte; so benutzen ihn auch Luftschiffer als Belebungsmittel beim Aufsteigen in sehr bedeutende Höhen. In der Technik dient er namentlich zur Erzeugung hoher Hitzegrade, da der pyrometrische Effekt ein viel höherer ist, wenn man brennbare Gase oder sonstige Brennmaterialien, statt mit gewöhnlicher Luft, unter Zufuhr von reinem Sauerstoff verbrennt.

Versendung und Verwendung.

Bei allen Darstellungen des Sauerstoffgases, sowie bei allen Gasentwickelungen überhaupt, hat man stets dahin zu sehen, dafs die Apparate luftdicht schliefsen, d. h. dafs da, wo ein Teil des Apparates an einen andern mittels durchbohrter Stopfen oder mittels Schläuchen von Kautschuk angefügt wird, dies in einer Weise geschieht, dafs ein vollkommen luftdichter Verschlufs stattfindet; denn ist dies nicht der Fall, so tritt das Gas an den nicht luftdicht schliefsenden Stellen und nicht an der Mündung der Gasleitungsröhre in der pneumatischen Wanne aus und kann daher nicht aufgesammelt werden. Den guten Verschlufs erreicht man durch sorgfältige Auswahl und gute Bohrung der Korke oder Kautschukstopfen, durch zweckmäfsige Anpassung der Kautschukröhren oder unter Umständen auch wohl durch Anwendung von Kitten, mit denen man alle Fugen verstreicht. Bevor man zur Gasentwickelung selbst schreitet, ist es zweckmäfsig, sich von dem guten Verschlusse zu überzeugen; dies geschieht einfach dadurch, dafs man, nachdem der ganze Apparat zusammengestellt und die Mündung der Gasleitungsröhre in das Wasser der pneumatischen Wanne eingetaucht ist, das Gasentwickelungsgefäfs ganz gelinde erwärmt. Schliefst der Apparat gut, so treten aus der Mündung der Gasleitungsröhre alsbald und in regelmäfsiger Folge Luftblasen aus, indem durch das Erwärmen die im Apparate befindliche atmosphärische Luft ausgedehnt und dadurch zum Teil ausgetrieben wird. Wird dann das Erwärmen unterbrochen, so steigt allmählich das Wasser aus der pneumatischen Wanne in das Gasleitungsrohr hinauf und behält einen höheren Stand, da im Apparate durch Austreibung eines Teiles der Luft ein luftverdünnter Raum entstanden ist.

Luftdichter Verschlufs.

Fig. 17. Fig. 18.



Aufbewahrung von Gasen.

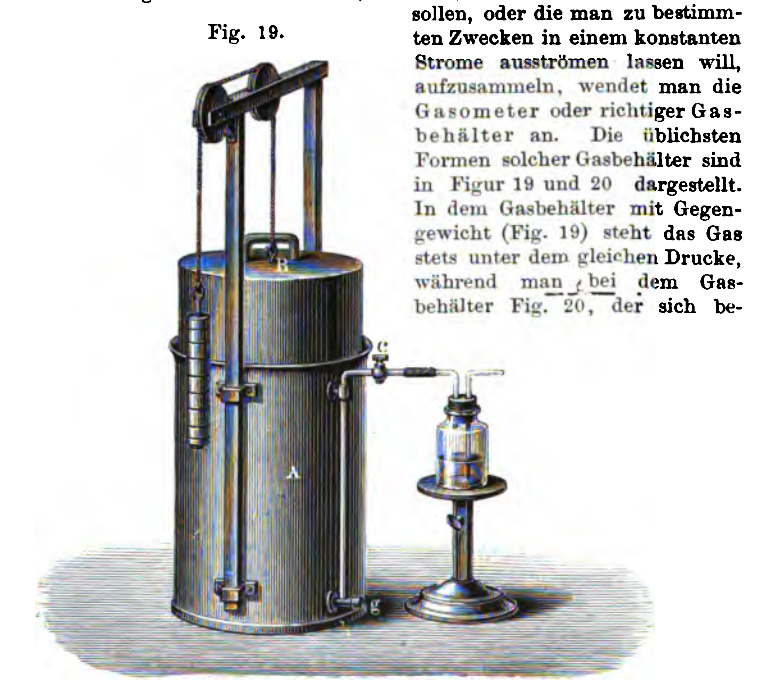
Kleine Gasmengen, welche bald verbraucht werden sollen, können, nachdem sie in der pneumatischen Wanne (S. 88) aufgefangen worden sind, in der Weise aufbewahrt werden, wie sie durch Fig. 17 und 18 verdeutlicht wird. Während bei dem Cylinder (Fig. 17) nur Flüssigkeitsverschlufs vorliegt, kann man die Flasche (Fig. 18) nach der Füllung mit dem Gase ver-

Aufbewahrung von Gasen.

korken und erhält so durch Stopfen und Sperrflüssigkeit einen doppelten Verschlufs. Um gröfsere Gasvolumina, die einige Zeit aufbewahrt werden sollen, oder die man zu bestimmten Zwecken in einem konstanten Strome ausströmen lassen will, aufzusammeln, wendet man die Gasometer oder richtiger Gasbehälter an. Die üblichsten Formen solcher Gasbehälter sind in Figur 19 und 20 dargestellt. In dem Gasbehälter mit Gegengewicht (Fig. 19) steht das Gas stets unter dem gleichen Drucke, während man bei dem Gasbehälter Fig. 20, der sich be-

Gasbehälter.

Fig. 19.



Gasbehälter mit Gegengewicht.

quemer transportiren läfst und das Gas, wenn die Hähne *a* und *e* geschlossen sind, längere Zeit aufzubewahren gestattet, einen je nach der Füllung wechselnden Gasdruck beobachtet. Das Füllen dieses Gasbehälters geschieht bei geschlossenen Hähnen durch die Schraube *d*, aus welcher das Wasser, mit dem der Gasbehälter anfangs völlig angefüllt war, in dem Mafse ausfliefst, als das Gas zuströmt.

Experimente mit Sauerstoffgas.

Um das Verhalten des Sauerstoffs zu brennenden Körpern und die bei Verbrennung im Sauerstoffe stattfindenden glänzenden Lichterscheinungen zu zeigen, stellt man folgende Versuche an.

Man bringt ein an einem umgebogenen Drahte, Fig. 21, befestigtes Wachskerzchen angezündet in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche, zieht es wieder heraus, bläst es aus und führt es rasch in die Flasche zurück, wo es sich unter schwacher Verpuffung wieder entzündet. Diesen Versuch kann man mit demselben Gase einige Male wiederholen. Ähnlich verhält sich ein glimmender Holzspan.

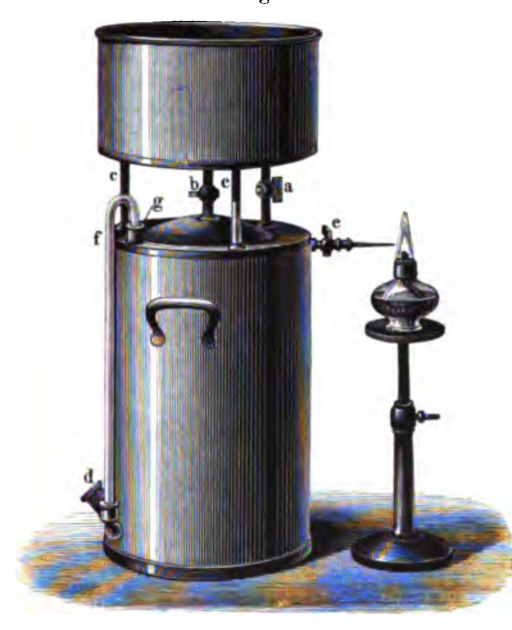
Um die Verbrennung der Kohle im Sauerstoffgase hervorzurufen, bringt man auf einen unten umgebogenen Draht einen kleinen Kegel von Holzkohle, auf diesen etwas glimmenden Zunder, und senkt die Vorrichtung in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche.

Zur Verbrennung des Schwefels im Sauerstoffgase bringt man etwas Schwefel in ein kleines eisernes, an einem Drahtstiele befestigtes Löffelchen, zündet ihn an und senkt die Vorrichtung in das Gas, wobei man sie in letzterem beständig sanft auf und ab bewegt.

Die Verbrennung des Phosphors nimmt man in der Art vor, dafs man in das Löffelchen ein nicht zu grofses Stück vorher gut abgetrockneten Phosphors und daneben einen schmalen Streifen Zunder bringt, den man anzündet, und hierauf die Vorrichtung in die Gasflasche senkt; man hat auf



Fig. 20. Fig. 21.



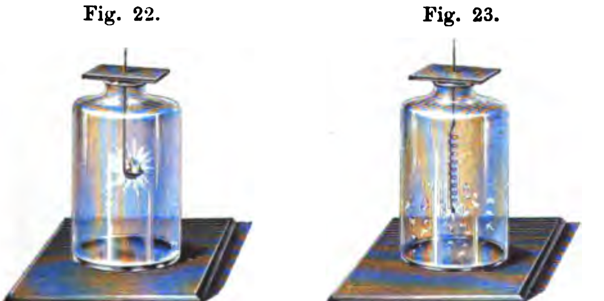


Transportabler Gasbehälter.

diese Weise Zeit, das Löffelchen ruhig und ohne Gefahr in die Flasche zu bringen. Auch mufs man zu diesem Versuche die Flaschen möglichst grofs wählen; thut man das nicht, oder hat man zu viel Phosphor genommen, so springt wegen der hohen Hitze die Flasche beinahe unfehlbar. Den Apparat für die Verbrennung des Schwefels und Phosphors versinnlicht Fig. 22.

Die Verbrennung des Eisens im Sauerstoffe, eines der glänzendsten Experimente, wird in folgender Weise vorgenommen. Man windet eine aus-

Fig. 22. Fig. 23.



Verbrennungen im Sauerstoff.

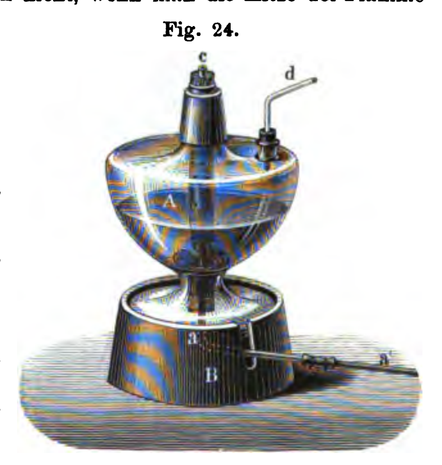
geglühte dünne Uhrfeder spiralförmig auf, steckt das obere Ende in eine Holz- oder Guttaperchaplatte, auf das untere aber etwas Zunder. Man zündet den Zunder an und senkt die Spirale in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche, in der man aber zweckmäfsig noch so viel Wasser gelassen hat, dafs es ihren Boden etwa 13 mm hoch bedeckt. Den Apparat zeigt Fig. 23.

Die Kugeln des geschmolzenen Eisenoxyds besitzen eine so hohe Temperatur, dafs sie, wenn sie auf den Boden der Flasche fallen, denselben, indem sie dabei tief einschmelzen, zersprengen; aus diesem Grunde läfst man etwas Wasser auf dem Boden der Flasche, trotzdem aber pflegt sich das Eisenoxyd ins Glas einzuschmelzen.

Die Verbrennung des Eisens läfst sich auch mittels eines mit Sauerstoff gefüllten Gasbehälters bewerkstelligen, indem man eine Kohle von hartem Holze tief aushöhlt, die Höhlung durch ein Lötrohr glühend macht, hierauf aus dem Gasbehälter Sauerstoffgas gerade in dieselbe strömen lässt und rostfreie Eisenfeile auf die glühende Kohle streut. Es entsteht ein prachtvoller Sternregen weifsglühenden Eisens, das weithin geschleudert wird.

Um einen experimentellen Beweis für die hohe Temperatur zu geben, welche die Verbrennungen im Sauerstoffgase begleitet, benutzt man das Platin, ein Metall, welches durch einen hohen Grad von Schwerschmelzbarkeit ausgezeichnet ist. Hält man nämlich einen Platindraht von ziemlicher Dicke in eine Weingeist- oder Gasflamme, so kommt er wohl ins Glühen, aber nicht ins Schmelzen, auch dann nicht, wenn man die Hitze der Flamme durch das Lötrohr, dessen Einrichtung und Princip später beschrieben werden wird, um ein bedeutendes steigert. Leitet man aber statt des Luftstromes einen Strom von Sauerstoffgas in die Flamme, so steigert sich die Temperatur derart, dafs der Platindraht mit Leichtigkeit schmilzt. Zur Anstellung dieses Versuches läfst man den Sauerstoff aus einem Gasbehälter durch eine feine Spitze unter ziemlich starkem Druck seitlich in eine Flamme einströmen (siehe Fig. 20), oder man bedient sich der Mitscherlichschen Lampe (Fig. 24). Diese besteht aus einer gewöhnlichen Weingeistlampe, durch deren ziemlich weite, mit lose besponnenem Baumwollfadendocht versehene Brennerhülse ein Sauerstoffzuleitungsrohr *a* hindurchgeht.

Fig. 24.



Mitscherlichs Lampe.

Die Temperatur einer solchen Sauerstoffgebläselampe genügt, um dicke Platindrähte zu Kugeln zusammenzuschmelzen, Quarzsplitter zu Fäden auszuziehen und ein spitzes Stück gebrannten Kalk zu blendendster Weifsglut zu bringen (Drummond'sches Kalklicht). Bringt man in eine solche Flamme eine Uhrfeder, so verbrennt sie unter dem prachtvollsten Funkensprühen, indem das verbrannte weifsglühende Eisen weit umhergeschleudert wird.

Weiter oben wurde auseinandergesetzt, dafs die Verbrennung eines Körpers im Sauerstoffgase oder in der atmosphärischen Luft, in welch letzterer der Sauerstoff ebenfalls das wirksame Element ist, in der chemischen Vereinigung des brennenden Körpers mit dem Sauerstoffe zu einem neuen Körper: dem Verbrennungsprodukte, bestehe. Wenn man Kohle oder Schwefel in Sauerstoff verbrennt, so läfst sich der dabei neu entstehende Körper nicht unmittelbar zur Wahrnehmung bringen, weil derselbe gasförmig ist, und so wie diese beiden Körper verhalten sich viele andere. Wenn man dagegen Phosphor im Sauerstoffgase verbrennt, so entsteht dabei Phosphorpentoxyd, welches keineswegs gasförmig, sondern starr ist; allein da die

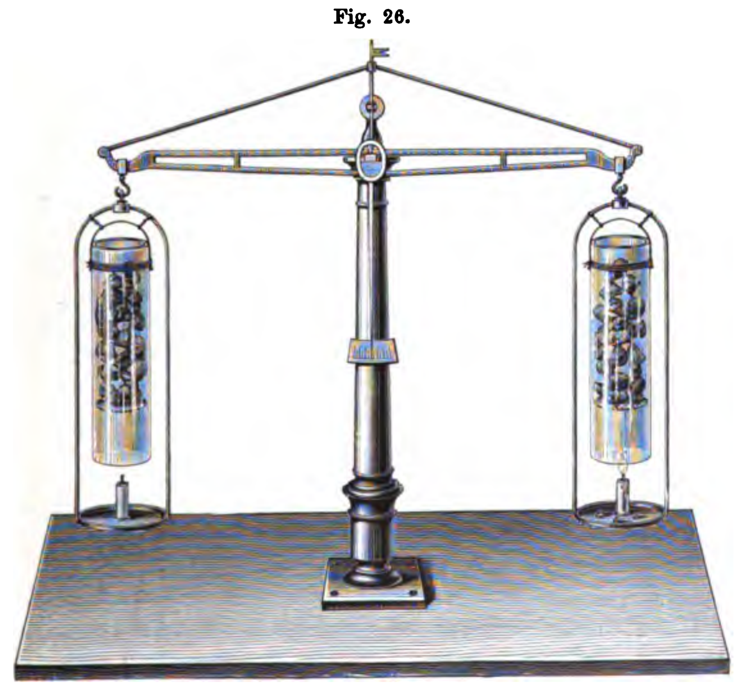
Gefäſse, in welchen man die Verbrennung des Phosphors gewöhnlich vornimmt, wenn man das Experiment in der weiter oben beschriebenen Weise ausführt, von der Füllung des Gases her feucht sind und einige Tropfen Wasser enthalten, so entzieht sich das gebildete Verbrennungsprodukt der Wahrnehmung, weil es sich in dem vorhandenen Wasser sogleich auflöst. Durch eine Abänderung des Versuches aber läſst sich die Bildung des starren Phosphorpentoxydes durch die Verbrennung des Phosphors in der Luft leicht zeigen. Auf einen vollkommen trockenen Porzellanteller stelle man ein kleines trockenes Porzellanschälchen, bringe in letzteres ein Stückchen gut abgetrockneten Phosphors, zünde dieses an und stürze eine vollkommen trockene Glasglocke über den Teller. Der Phosphor verbrennt durch den in der Luft enthaltenen Sauerstoff, und schon während der Verbrennung sieht man das Phosphorpentoxyd: das Verbrennungsprodukt, sich in Gestalt von weiſsen, schneeähnlichen Flocken an den Wänden der Glocke absetzen und auf den Teller herabfallen. Ist die Verbrennung beendigt, und nimmt man die Glocke ab, so findet man den Teller mit einer weiſsen, schneeähnlichen Masse: dem Phosphorpentoxyd,

Fig. 25.



Phosphorverbrennung.

Fig. 26.



Gewichtszunahme bei der Verbrennung einer Kerze.

bedeckt, das wegen seiner grofsen Neigung, aus der Luft Wasser anzuziehen, rasch zerfliefst (Fig. 25).

Dafs übrigens auch da, wo dem Laien der brennende Körper zu verschwinden scheint, wie z. B. bei dem Brennen einer Kerze, eine Gewichtszunahme stattfindet, läfst sich in folgender Weise anschaulich machen. Ein Stück Stearinkerze von etwa 45 mm Länge steht auf der Wagschale (Fig. 26, auf S. 97); über der Kerze hängt, mittels Drahtes an dem die Wagschale tragenden Halter befestigt, ein gewöhnlicher gläserner Gaslampencylinder von 210 bis 230 mm Höhe und 45 bis 50 mm Weite, so dafs nur der obere Teil der Kerzenflamme in denselben hineinragt. Etwa 50 bis 60 mm über der unteren Öffnung des Cylinders befindet sich in diesem ein Drahtnetz; der über letzterem befindliche Teil des Cylinders wird mit einigen grofsen, derben Stücken festen Ätznatrons locker gefüllt und nunmehr die Wage ins Gleichgewicht gebracht. Wird die Kerze angezündet, so erfolgt die Verbrennung ebenso leicht und ruhig, wie an freier Luft, und schon nach wenigen Minuten sinkt die Schale, auf welcher die Verbrennung stattfindet. Nach sechs Minuten beträgt die Gewichtszunahme 1 g, nach einer halben Stunde mehr als 3 g. Will man dem Einwande begegnen, dafs die Gewichtszunahme etwa durch eine vom Ätznatron ausgeübte Wasser- oder Kohlensäureanziehung aus der Luft bedingt sei, so kann man, wie unsere Figur zeigt, auf die andere Wagschale genau die nämliche Vorrichtung bringen, dort aber die Kerze unentzündet lassen. Der Erfolg des Versuches bleibt der nämliche, gleichgültig, ob man einfach durch auf die andere Wagschale gelegte Gewichtsstücke (Tara) das Gleichgewicht hergestellt, oder ob man beide Wagschalen mit gleichen Apparaten belastet hatte.

Stellt man Sauerstoffgas durch Zersetzung von Wasser mit Hülfe des elektrischen Stromes dar, oder läfst man durch Sauerstoffgas viele elektrische Funken schlagen, so gewinnt das Gas einen eigentümlichen Geruch, der demjenigen nach verbranntem Schwefel (Schwefeldioxyd) ähnlich ist. Dieser Geruch rührt von einer allotropen Modifikation des Sauerstoffs her, welche dem in der angegebenen Weise gewonnenen Sauerstoffgase in sehr geringer Menge beigemengt ist. Diese Modifikation des Sauerstoffs hat von ihrem Entdecker Schönbein wegen ihres durchdringenden Geruches den Namen Ozon erhalten (vom griechischen ὄζω, *ozo*, ich rieche).

Ozon (Activer Sauerstoff), O_3.

Molekulargewicht: $O_3 = 47,64$. Specifisches Gewicht im flüssigen Zustande (Wasser = 1) 1,46; im gasförmigen (Wasserstoff = 1): ungefähr 24. Gasdichte (atmosphärische Luft = 1): 1,7. Siedepunkt: etwa -120^0.

Vorkommen.

Geringe Mengen von Ozon sind in der atmosphärischen Luft enthalten; der Gehalt derselben an Ozon ist meist sehr gering, sehr schwankend und, wie es scheint, von Jahreszeit, Temperatur, elektrischer Spannung, Zustand der Bodenoberfläche und anderen Momenten abhängig.

Ozon kann auf elektrischem, auf elektrolytischem und auf chemischem Wege erzeugt werden. Meist erhält man aber nach allen diesen Methoden doch nur ein Sauerstoffgas, welches im günstig-

sten Falle 5 bis 6 Proz. Ozon enthält. Eine kräftige Ozonbildung erzielt man, wenn man den Induktionsstrom unter starker Spannung durch Sauerstoff oder atmosphärische Luft ohne Funkenentladung gehen läfst, um alle starke Licht- und Wärmeentwickelung, welche zerstörend auf das Ozon wirkt, zu vermeiden (Siemens' Ozonisationsröhre, v. Babo'scher Apparat). Auf elektrolytischem Wege bildet sich Ozon durch Zersetzung von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser mittels eines galvanischen Stromes; das am positiven Pole sich abscheidende Sauerstoffgas zeigt Geruch und Eigenschaften des Ozons. Auf chemischem Wege endlich erhält man Ozon, indem man Phosphor bei Gegenwart von etwas Wasser mit atmosphärischer Luft in Berührung bringt, oder indem man Baryumsuperoxyd oder Kaliumpermanganat mit kalter konzentrirter Schwefelsäure verreibt. Der schon bei gewöhnlicher Temperatur entweichende Sauerstoff ist stark ozonisirt. Ozon bildet sich ferner bei langsamen Verbrennungen verschiedener Körper, vielleicht bei allen Oxydationen, die bei nicht zu hoher Temperatur erfolgen, sowie bei der massenhaften Wasserverdunstung, wie sie an den Seeküsten, Gradirhäusern, in Wäldern etc. vor sich geht.

Ozon bildet sich auf elektrischem, elektrolytischem und chemischem Wege.

Darstellung.

Zur Darstellung gröfserer Mengen von Ozon eignet sich aufser dem elektrischen Verfahren die Einwirkung des freien Fluors auf Wasser von 0 Grad, wobei der nach der Gleichung

$$H_2O + 2F = O + 2HF$$

entstehende Sauerstoff sich zum grofsen Teile zu Ozon polymerisirt.

Eigenschaften des Ozons.

In reinem Zustande läfst sich das Ozon nur durch Anwendung grofser Kälte aus ozonhaltigem Sauerstoff darstellen. Leitet man solchen ozonhaltigen Sauerstoff durch ein U-förmiges Röhrchen, welches durch siedenden Sauerstoff oder durch flüssige Luft abgekühlt ist, so verdichtet sich das Ozon zu einer intensiv blauen Flüssigkeit, welche viel höher als der Sauerstoff, nämlich nach Olszewsky bei — 106°, nach Troost bei — 119°, nach Ladenburg bei — 125° siedet. Eine genaue Beobachtung des Siedepunktes ist schwierig, da das Ozon in flüssigem Zustande ganz aufserordentlich explosiv ist. Selbst ohne jede äufsere Veranlassung verwandelt es sich plötzlich unter starker Wärmeentwickelung und Detonation in gewöhnlichen Sauerstoff. Auch im Gaszustande geht das Ozon allmählich wieder in gewöhnlichen Sauerstoff über, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist. Das Ozon besitzt einen charakteristischen und sehr durchdringenden Geruch, hat auch in Gasform eine schwach blaue Farbe und ist in Wasser wahrscheinlich noch viel schwerer löslich als Sauerstoff; da es aber auf das Wasser allmählich unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 einwirkt, so erhält Wasser, welches man längere Zeit mit Ozon in Berührung läfst, oxydirende Eigenschaften, die wohl zu der sehr verbreiteten, aber irrigen Ansicht verleitet haben, dafs das Ozon wasser-

löslich sei, und dafs sich ein „Ozonwasser“ mit besonders heilkräftigen und antiseptischen Eigenschaften herstellen lasse. Dagegen ist das Ozon merkwürdigerweise in einigen organischen Flüssigkeiten, namentlich in ätherischen Ölen, löslich; so nimmt z. B. Terpentinöl oder Zimtöl, wenn man ozonhaltigen Sauerstoff durch diese Flüssigkeiten leitet, das Ozon auf unter Bildung einer kräftig oxydirenden Lösung.

Das Molekulargewicht des Ozons ist aus der Gasdichte und auch nach der Methode von Bunsen (S. 35) ermittelt worden. Es hat sich dabei ergeben, dafs das Ozon die $1^1/_2$fache Dichtigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffs besitzt und daher nach der Formel O_3 zusammengesetzt ist. Dem entsprechend nimmt das Volumen des Sauerstoffs ab, wenn man ihn durch elektrische Entladung teilweise in Ozon verwandelt, und umgekehrt werden aus einem Liter Ozongas durch Erhitzung $1^1/_2$ Liter Sauerstoffgas. Wirkt dagegen das Ozongas sauerstoffabgebend auf feste oder flüssige Körper ein, so tritt keine Volumveränderung ein; ein Drittel des im Ozon enthaltenen Sauerstoffgewichtes, d. h. also nur ein Atom O aus jedem Molekül O_3, ist wirksam, und es hinterbleibt ein Molekül inaktiver Sauerstoff O_2. Eine Volumveränderung kann also nicht stattfinden, da die Anzahl der Gasmoleküle die gleiche bleibt.

Viele organische Körper werden von Ozon sehr energisch oxydirt. Es ist daher das Ozon ein kräftiges Bleichmittel: selbst solche organische Farbstoffe, welche als sehr beständig gelten, wie z. B. Indigo, werden durch Ozon rasch entfärbt. Dagegen entsteht aus Guajakharz durch Ozon ein eigentümlicher blauer Körper; Guajaktinktur ist daher ein Reagens auf Ozon.

Ozon reizt, in konzentrirter Form eingeatmet, die Respirationsorgane sehr heftig und erregt Husten, es ist giftig und tötet kleinere Tiere rasch; vor allem aber ist es dadurch ausgezeichnet, dafs es das energischste Oxydationsmittel ist, welches wir kennen. Während der gewöhnliche Sauerstoff sich meist erst bei höherer Temperatur mit andern Körpern chemisch vereinigt, wirkt das Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei blofser Berührung energisch oxydirend und führt die meisten Körper in die höchsten Oxydationsstufen über, die sie überhaupt bilden können. So wird Silber dadurch in Silbersuperoxyd, Phosphor in Phosphorpentoxyd, Arsen in Arsenpentoxyd, Schwefel, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in Schwefelsäure, Blei und Bleioxyd in Bleisuperoxyd, Manganoxydul in Mangansuperoxyd, Schwefelblei in schwefelsaures Blei, Ammoniak in salpetersaures Ammonium u. s. w. verwandelt. Das Ozon macht ferner aus Jodkalium Jod frei, was am einfachsten daraus erhellt, dafs mit Jodkaliumlösung bereiteter Stärkekleister bei Gegenwart von Ozon sich sofort aufs tiefste bläut. Mit Jodkaliumkleister bestrichene Papierstreifen sind das empfindlichste Reagens auf Ozon, welches aber in allen jenen Fällen unanwendbar ist, wo andere Jod aus Jodkalium abscheidende Substanzen zugegen sind.

Ozon wirkt bei gewöhnlicher Temperatur energisch oxydirend.

Erkennung.

Zur sicheren Erkennung geringer Mengen von Ozon dient die Schwärzung eines blanken Silberbleches, welche zwar von manchen

reduzirenden Gasen, aber aufser von Ozon von keinem andern oxydirenden Gase bewirkt wird. Die andern angeführten Eigenschaften teilt das Ozon mit dem Wasserstoffsuperoxyd und zum Teil auch mit andern Oxydationsmitteln, wie Chlor, Brom, salpetriger Säure u. a. m. — Erlwein und Weyl empfehlen eine 0,1 prozentige Lösung von Metaphenylendiamin in $^1/_2$ prozentiger Natronlauge, welche von Ozon sehr viel rascher rotbraun gefärbt werden soll, als von allen andern Oxydationsmitteln.

Konstitution.

Was die Konstitution des Ozons anbetrifft, so ist dieses Gas vermutlich am nächsten dem Schwefeldioxyd verwandt, welches ebenfalls ein aus drei Atomen bestehendes Molekül besitzt und im Geruch dem Ozon ähnlich ist. Demnach hätten wir im Ozon ein vierwertiges Sauerstoffatom anzunehmen, welches mit zwei zweiwertigen Sauerstoffatomen verbunden ist, entsprechend der Formel O=O=O. Die Existenz vierwertigen Sauerstoffs wird durch eine Reihe organischer Verbindungen sicher bewiesen. Bereits Friedel erhielt durch Addition von Salzsäuregas an Methyläther die Verbindung

$$\begin{matrix} CH_3 & & H \\ & \searrow O \swarrow & \\ CH_3 & & Cl \end{matrix}$$

vom Siedepunkt + 1°, und aus Methyläther mit Jodmethyl entsteht eine analoge Verbindung

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & \searrow O \swarrow & \\ CH_3 & & J \end{matrix}$$

vom Siedepunkt 0°. Solange diese Körper vereinzelt dastanden, hat man ihnen wenig Bedeutung beigelegt, aber neuerdings ist durch Collie und Tickle eine ganze Reihe krystallisirbarer Salze des Dimethylpyrons $C_7H_8O_2$ mit Mineralsäuren bekannt geworden, die nur durch vierwertigen Sauerstoff erklärt werden können, und Kehrmann sowie Green haben unabhängig von einander nachgewiesen, dafs eine grofse Gruppe organischer Farbstoffe, die Oxazine, ebenfalls vierwertigen Sauerstoff enthalten.

Chemische Technik und Experimente.

Bildung des Ozons: a) auf elektrischem Wege.

Die Bildung des Ozons auf elektrischem Wege erläutert man durch nachstehende Versuche (Fig. 27 und 28, a. f. S.).

Das mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten versehene Eudiometerrohr *a* enthält Sauerstoffgas, über verdünntem Jodkaliumstärkekleister in *b* abgesperrt. Man verbindet nun die beiden Drähte mit einem kräftigen Induktionsapparate und läfst Funken durchschlagen. Sehr bald giebt sich die Bildung des Ozons durch die Bläuung der Jodstärke zu erkennen.

Ozonapparate, welche wirksamer sind und auf dem Princip der stillen Entladung beruhen, haben v. Babo, Houzeau, Siemens und Wills konstruirt. Man bedient sich z. B. eines Eisencylinders *BB* (Fig. 28), der von einem nur wenig weiteren Glascylinder *AA* mit Stanniolbelag *G* umgeben ist; *F* und *E* werden mit den Polen der Induktionsspirale verbunden, durch *DD* der Sauerstoff geleitet und durch *CC* Kühlwasser.

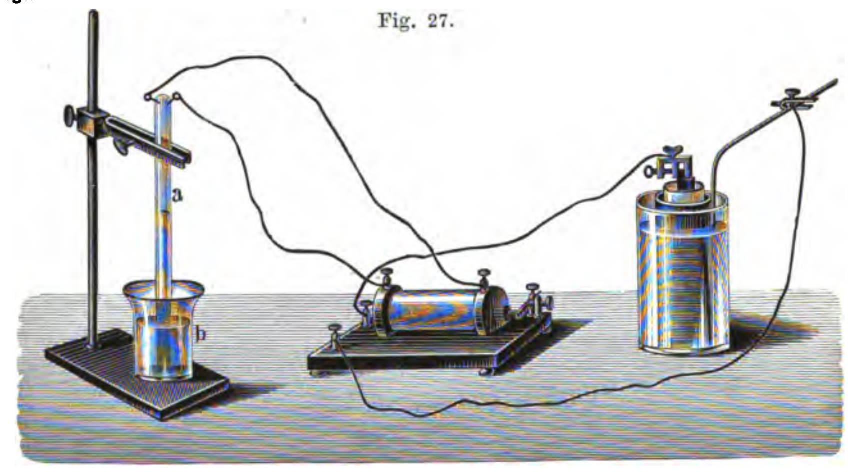
Fügt man an eine solche Induktionsröhre eine kleine Waschflasche mit Jodkaliumstärkelösung und verbindet diese mit einer Wasserstrahlpumpe (vergl. bei Luft), so wird Jod durch das Ozon in Freiheit gesetzt, was sich durch Bläuung der Stärkelösung kund giebt. In ähnlicher Weise verfährt man zur Bestimmung der Wirkungskraft der grofsen Apparate für Ozonerzeugung,

welche neuerdings zu technischen Zwecken (Desinfektion, Bleicherei, Wasserreinigung, Dextrinerzeugung) hier und da zur Anwendung gelangen. Man bestimmt in diesem Falle die Menge des ausgeschiedenen Jods maſsanalytisch durch Thiosulfat.

b) auf elektrolytischem Wege.

Zur Erläuterung der Bildung des Ozons auf **elektrolytischem** Wege eignet sich der **Buff**sche Wasserzersetzungsapparat (siehe unten bei Wasserstoff).

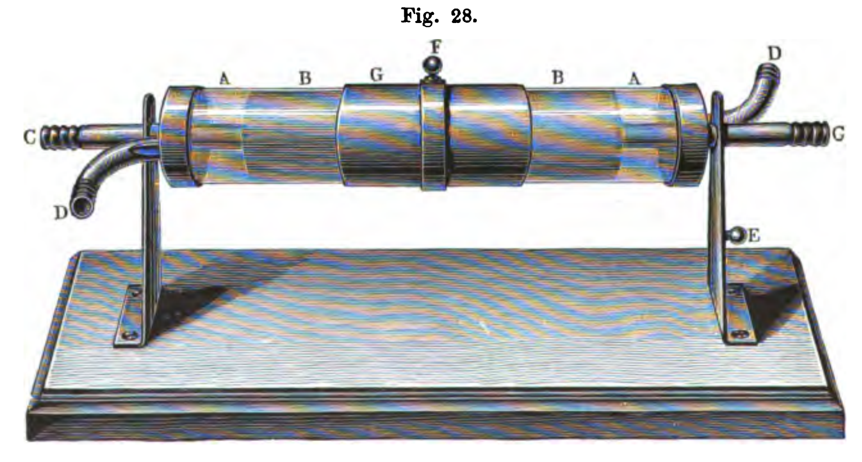
Fig. 27.



Ozon durch elektrische Funken.

Man elektrolysirt mittels dieses Apparates stark mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser (1 Teil Schwefelsäure auf 16 Teile Wasser) und lässt

Fig. 28.



Induktionsröhre zur Ozonbereitung durch stille Entladung.

das in der einen Glocke angesammelte Sauerstoffgas durch Öffnung des betreffenden Hahnes austreten. Es riecht sehr stark nach Ozon und bläut Jodkaliumstärkepapier.

Ein an Ozon besonders reiches Sauerstoffgas erhält man durch Elektro-

lyse abgekühlter verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung von Platin-Iridiumdrähten als Elektroden (Methode von Soret: Compt. rend. LVI, 390).

Das an sich sehr gute Verfahren zur Erzeugung von Ozon auf chemischem Wege durch Eintragen gepulverten Permanganats in konzentrirte Schwefelsäure kann wegen der Explosionsgefahr nur im kleinen Mafsstabe ausgeführt werden. Gefahrlos ist dagegen die Verwendung von Phosphor. In einen Ballon, wie er zur Versendung von Schwefelsäure verwendet wird, von weifsem Glase und etwa 40 Liter Kapazität bringt man ein paar Stücke Phosphor von reiner Oberfläche und so viel laues Wasser, dafs der Phosphor nur zur Hälfte mit Wasser bedeckt ist. Man verschliefst die Mündung des Ballons lose mit einem Stopfen und überläfst nun das Ganze bei einer Temperatur von 16 bis 20° mehrere Stunden sich selbst. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Luft des Ballons so stark ozonisirt, dafs ein feuchtes Jodkaliumstärkepapier, in den Ballon eingeführt, augenblicklich schwarzblau wird. Eine bessere Ausbeute an Ozon erhält man, wenn man bei diesem Versuche an Stelle von reinem Wasser Kaliumdichromatlösung anwendet. Für Vorlesungen mit Ozon eignen sich vorzugsweise nachstehende Versuche: Ein mit Bleihydroxyd bestrichener Papierstreifen wird durch Einwirkung von Ozon braun, ebenso ein mit Manganoxydulauflösung getränkter, ein mit Schwefelblei braun gefärbter wird gebleicht, Indigolösung entfärbt, Guajaktinktur gebläut, ein feuchtes, blankes Silberblech bedeckt sich allmählich mit einer schwarzen Kruste von Silbersuperoxyd (letzterer Versuch erfordert einige Zeit).

c) auf chemischem Wege.

Manche Körper, insbesondere organische, wie Terpentinöl und andere ätherische Öle, haben die merkwürdige Eigenschaft, bei längerer Berührung mit Luft, namentlich unter dem Einflusse des Lichtes, sich mit Sauerstoff zu beladen. Diese Körper wirken also oxydirend und rufen einige charakteristische Erscheinungen des ozonisirten Sauerstoffs hervor. Nach Engler und Weifsberg handelt es sich hier aber nicht um Ozon.

Aktivirung des Sauerstoffs durch organische Stoffe.

Löst man in einigen Grammen Guajaktinktur zwei oder drei Tropfen stark „ozonisirten" Terpentinöls auf, — welches man erhält, indem man Terpentinöl namentlich zur Winterzeit unter häufigem Schütteln dem Sonnenlichte aussetzt und daran erkennt, dafs solches Öl die Korkstopfen ähnlich dem Chlor bleicht —, so bläut sich die Guajaktinktur nicht, beinahe augenblicklich aber, wenn man etwas Platinmohr, Eisenvitriollösung oder Blutkörperchenlösung (Hämoglobin) zufügt. „Ozonisirtes" Terpentinöl bleicht zwar beim Schütteln Indigolösung, aber ziemlich langsam; nach Zusatz von roten Blutkörperchen, Eisenvitriollösung oder Platinmohr aber tritt sofort vollständige Entfärbung ein. Ähnlich verhalten sich ozonisirter Äther und Bittermandelöl.

Die zuletzt beschriebenen Versuche gehören einem sehr schwierigen Gebiete an, das noch vieles Rätselhafte in sich birgt. Auch der gewöhnliche Sauerstoff vermag im Sonnenlichte ähnliche Wirkungen wie Ozon auszuüben, und van't Hoff hat aus Versuchen, auf die wir hier nicht näher eingehen können, geschlossen, dass ein wenngleich sehr minimaler Teil der Sauerstoffmoleküle sich in dissociirtem Zustande befindet. Demnach hätte man gewissermafsen zu einer älteren Anschauung wieder zurückzukehren, welche neben dem Ozon O_3 auch noch unter gewissen Umständen ein „Antozon" O als existenzfähig

Freie Sauerstoffionen. Antozon.

annahm. Nach Wilson scheinen elektronegative Ionen, wie sie in solchen einfachen Atomen O vorliegen könnten, beim Regen zur Tropfenbildung notwendig zu sein.

Auch der Umstand, dafs stark verdünntes Sauerstoffgas elektrische Leitfähigkeit besitzt, kann für die Annahme geltend gemacht werden, dafs freie Sauerstoffatome oder Sauerstoffionen unter Umständen existenzfähig sind, wenn auch nach Bouty im allgemeinen in verdünnten Gasen keine freien Ionen vorhanden sein sollen. Über das Spektrum des Sauerstoffs siehe Tafel I (S. 114).

Wasserstoff, H_2.

Synonyma: Hydrogenium; Phlogiston (veraltet); Brennbare Luft; Hydrogène (franz.); Hydrogen (engl.); Водородъ *(wodorod, russ.).*

Atomgewicht: H = 1,00. Molekulargewicht: H_2 = 2,00. Schmelzpunkt — 256 Grad. Siedepunkt — 252 Grad. Specifisches Gewicht (Wasser = 1) des flüssigen Wasserstoffs beim Siedepunkt 0,07. Gasdichte auf Wasserstoff = 1 bezogen: 1,0000; auf Luft = 1 bezogen: 0,0696. Absolutes Gewicht: 1 Liter Wasserstoff bei 0° und Normalbarometerstand (760 mm unter dem 45. Breitengrade im Meeresniveau) wiegt 1 Krith = 0,089 95 g. — Einwertig.

Vorkommen im Welt-raume.

Der Wasserstoff ist anscheinend der verbreitetste Grundstoff auf der ganzen Welt. Sein Vorkommen beschränkt sich nicht auf unsere Sonne und das dazu gehörige Planetensystem, sondern auch auf jedem Fixstern, in jedem Nebelflecke, dessen Licht man spektralanalytisch untersuchen konnte, hat sich die Anwesenheit von Wasserstoff feststellen lassen.

Irdisches Vorkommen im freien

Wenn in den Kalisalzbergwerken von Stafsfurt Klüfte im Karnallit angeschlagen werden, so entströmt diesen, bisweilen unter recht starkem Drucke, ein fast reines Wasserstoffgas. Solche Vorkommen von Wasserstoff im freien Zustande [1]) sind aber recht selten; die Hauptmenge des auf unserer Erdrinde vorkommenden Wasserstoffs findet sich im gebundenen Zustande. Das Wasser enthält davon 11,19 Proz., alle tierischen und pflanzlichen Stoffe haben Wasserstoff als wesentlichen Bestandteil, und selbst in die Zusammensetzung der festen, unverwitterten Felsarten geht der Wasserstoff mit 0,1 bis 0,3 Proz. ein. Von dem Vorkommen im Wasser ist die Bezeichnung Hydrogenium (vom

und im gebundenen Zustande.

---

[1]) In weniger reinem Zustande erhält man Wasserstoff z. B. aus dem verknisternden Steinsalze von Wieliczka und aus dem Meteoreisen von Lenarto; auch die Gase der Vulkane und Fumarolen sowie die durch Gärung von Cellulose bei Luftabschlufs (z. B. auf dem Boden der Seen) gebildeten Gase enthalten Wasserstoff. Neben Kohlenwasserstoffen findet sich Wasserstoff auch in den Gasquellen der Erdölgebiete der alten und der neuen Welt.

griechischen ὕδωρ, *hydor*, Wasser, und γεννάω, *gennao*, ich erzeuge) und ebenso der deutsche Name Wasserstoff abgeleitet.

Die oben angegebenen Gewichtsprozente, mit denen der Wasserstoff in die Zusammensetzung der verbreitetsten irdischen Verbindungen eingeht, sind ja an sich nicht sehr hoch, gewinnen aber erheblich an Bedeutung, wenn man die grofse Leichtigkeit des Wasserstoffs — 1 g Wasserstoff nimmt den Raum von über 11 Litern ein — in Rücksicht zieht. Wir werden offenbar ein richtigeres Bild gewinnen, wenn wir die von F. W. Clarke angegebenen Prozentzahlen über die Häufigkeit der Elemente auf unserer Erdrinde (S. 52) durch die Atomgewichte dividiren. Die so erhaltenen Zahlen sagen etwas über die Häufigkeit der verschiedenartigen Atome auf unserer Erdkruste aus. Setzen wir die Anzahl der Wasserstoffatome = 100, so gewinnen wir folgende Tabelle:

Relative Häufigkeit der Atome.

O	333,2	Fe	9,7	P	0,31
H	100	Ca	9,4	N	0,15
Si	96,1	K	6,08	S	0,13
Al	28,6	C	1,87	Mn	0,12
Mg	11,1	Ti	0,64	Ba	0,02
Na	10,5	Cl	0,45	Cr	0,02

In dieser Zusammenstellung erscheint das Wasserstoffatom als derjenige Baustein unserer Erdrinde, welcher nächst dem Sauerstoffatome in gröfster Zahl zum Aufbau der irdischen Körper gedient hat.

Entdeckung. Dafs sich durch Behandlung gewisser Metalle mit verdünnten Säuren eine brennbare Luftart entwickelt, war schon einem Zeitgenossen von Luther, dem berühmten Naturforscher Theophrastus Bombastus Paracelsus (1493 bis 1541) bekannt, nur verwechselte man in der Folge diese Luftart, welche Wasserstoff war, sehr oft mit andern brennbaren Gasen. Der englische Physiker Cavendish (1731 bis 1810) erkannte im Jahre 1766 das Wasserstoffgas als eine besondere Luftart und stellte seine Grundeigenschaften fest.

Bildung und Darstellung. Wasserstoff bildet sich aus dem Wasser durch Einwirkung sehr vieler Metalle. Die Alkalimetalle reagiren mit Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur aufserordentlich lebhaft unter Bildung von Alkalihydroxyd und Entwickelung von Wasserstoffgas. So entsteht z. B. aus Natriummetall und Wasser Ätznatron neben Wasserstoff:

$$2\,HOH + 2\,Na = 2\,NaOH + H_2.$$

Ähnlich verhalten sich die meisten Erdalkali- und Erdmetalle, aber bei diesen ist die Einwirkung des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur schon träger und mehr von bestimmten Bedingungen abhängig. Viele schwere Metalle, wie z. B. Zink, Eisen, Nickel, zersetzen das Wasser in der Kälte nur im Zustande sehr feiner Verteilung und auch dann nur langsam, wirken dagegen bei Glühhitze zum Teil sehr

lebhaft auf überhitzten Wasserdampf ein unter Bildung von Oxyden und Entwickelung von Wasserstoff:

$$Zn + H_2O = ZnO + H_2.$$

Auch der Kohlenstoff zersetzt bei voller Glühhitze das Wasser; diese Thatsache ist von aufserordentlicher Bedeutung, weil sie gestattet, die Gesamtmasse der festen Kohle in ein gasförmiges Brennmaterial zu verwandeln, dessen Energie viel leichter transportfähig erscheint.

Die genannten Schwermetalle können schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Darstellung von Wasserstoff dienen, wenn man verdünnte Säuren auf sie einwirken läfst. So liefert Eisen mit verdünnter Schwefelsäure Eisenvitriol und Wasserstoff:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2.$$

Einige Grundstoffe, z. B. Beryllium, Silicium, Bor, Aluminium, Zink (auch Eisen in fein verteiltem Zustande), liefern mit Alkalihydroxyden oder Erdalkalihydroxyden Wasserstoff:

$$2\,Al + 6\,NaOH = 2\,Al(ONa)_3 + 3\,H_2.$$

Elektrolytischer Wasserstoff.

Sehr reiner Wasserstoff entwickelt sich, wenn man einen elektrischen Strom durch die wässerige Lösung einer Säure leitet, an der Kathode, d. h. an der Austrittsstelle des positiven Stromes. Man bezeichnet nämlich, die fliefsende Elektricität mit dem thalwärts sich bewegenden Flusse vergleichend, die Eintrittsstelle des Stromes als obere Strecke oder Anode (vom griechischen ἀνά, *ana*, oben, und ὁδός, *hodos*, der Weg) und die Austrittsstelle des Stromes als untere Strecke oder Kathode (vom griechischen κατά, *kata*, unten, und ὁδός). Statt einer Säure kann man auch ein beliebiges Alkalisalz nehmen.

Anode und Kathode.

Physikalische Eigenschaften des Wasserstoffs.

Wasserstoff ist der leichteste aller bekannten Körper, das leichteste aller Gase, etwa $14^1/_2$ mal leichter als die atmosphärische Luft, 16 mal leichter als Sauerstoffgas, 240 000 mal leichter als Platin (vergl. S. 12 und 19). Der Wasserstoff ist farblos und im ganz reinen Zustande geruch- und geschmacklos, läfst sich daher ohne weiteres durch das Aussehen weder vom Sauerstoff noch von der atmosphärischen Luft unterscheiden. Zu dieser Unterscheidung kann man aufser dem specifischen Gewichte aber auch das Lichtbrechungsvermögen heranziehen, welches beim Wasserstoff $6^1/_2$ mal gröfser ist als bei der atmosphärischen Luft. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser ist sehr gering: 1 Liter Wasser von 14° ist nur imstande 19 ccm Wasserstoff aufzunehmen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen stöfst an und für sich auf sehr erhebliche Schwierigkeiten, die sich bei einem so ausnehmend leichten und flüchtigen Gase, wie es der Wasserstoff ist, in solchem Mafse vermehren, dafs man noch vor wenigen Jahren sich mit Annäherungswerten von geringer Genauigkeit be-

gnügen mufste. In letzter Zeit haben sich indefs eine Reihe hervorragender Physiker mit dieser Aufgabe so eingehend beschäftigt und sind dabei, trotzdem sie nach ganz verschiedenen Methoden arbeiteten, zu so übereinstimmenden Resultaten gelangt, dafs die Frage nach dem specifischen Gewichte des Wasserstoffs als gelöst zu betrachten ist.

Das specifische Gewicht des Wasserstoffs ist, auf Luft bezogen, 0,069 561, auf Wasser bezogen aber 0,000 089 95.

Bestimmungen des Gewichtes eines Liters Wasserstoff in Grammen.

(Reduzirt auf 0° und 760 mm Barometerstand unterm 45. Breitengrade im Meeresniveau.)

Regnault	1847 (korr.)	0,089 864
Rayleigh	1887	0,089 990
Cooke	1888	0,089 953
Leduc.	1891	0,089 850
Rayleigh	1892	0,089 979
Morley	1895 direkt	0,089 951
„	1895 mit Pd	0,089 870
Thomsen	1895	0,089 947

Thomsen, der das Volumen der aus gewogenen Metallmengen entwickelten Wasserstoffmengen bestimmte, fand, dafs 1 g Wasserstoff einen Raum von 11,117 6 Litern einnimmt, dafs die Dichte, auf atmosphärische Luft bezogen, 0,069 561 beträgt, und dafs das Gewicht eines Liters Wasserstoff bei Normaldruck und Normaltemperatur 0,089 947 ist. Diesen Zahlen dürfen wir wohl eine hervorragende Genauigkeit beimessen; wie ungenügend dagegen ältere Bestimmungen waren, geht daraus hervor, dafs man bis vor kurzer Zeit das Krith (vergl. S. 9), welches nun zu 0,089 947 ermittelt ist, zu 0,089 60 oder gar nur 0,089 55 annahm. Das Gewicht eines Kubikcentimeters Wasserstoff beträgt 0,000 089 947 g, so dafs also das specifische Gewicht dieses Gases, auf Wasser bezogen, ebenfalls 0,000 089 947 beträgt.

Die Ausdrücke Normaldruck und Normaltemperatur in obiger Tabelle bedürfen noch einer näheren Erläuterung. Als Normaltemperatur gilt die Temperatur des schmelzenden Eises, 0°, und nicht nur das Volumen eines Gases, sondern auch die Angaben des Barometers werden dadurch beeinflufst, wenn man bei höherer Temperatur beobachtet; denn auch das Quecksilber wird durch die Ausdehnung leichter, und eine *warme* Quecksilbersäule von 760 mm Höhe ist nicht mehr Normaldruck, sondern nur eine 760 mm hohe Quecksilbersäule von der Temperatur 0°. Aber selbst bei Innehaltung dieser Normaltemperatur übt eine solche Quecksilbersäule nicht an allen Punkten der Erdoberfläche den gleichen Druck aus, weil die Anziehungskraft der Erde sowohl in Folge der Abplattung der Erdkugel, als auch in Folge der Centrifugalkraft nicht überall die gleiche ist. So ist man daher übereingekommen, den 45. Breitengrad als Normalbreite für den Barometerstand anzusehen. Für Mitteleuropa wiegt im Meeresniveau 1 Liter Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck bereits etwas über 0,09 g (für Kopenhagen schon 0,090 03 g), aber da mit der Erhebung über das Meeresniveau die Anziehungskraft wieder abnimmt, so sind wir, wenigstens was Mitteldeutschland anbetrifft, in der glücklichen Lage, dafs diese Korrekturen der Gasgewichte auf den Normalbreitengrad sich zum grofsen Teile gegenseitig aufheben und daher nur sehr kleine Werte ausmachen. So entspricht z. B., wenn wir die mitteldeutsche Stadt Halle a. S. betrachten, ein hallischer Barometerstand von 760 mm einem Barometerstande von 760,43 mm unter dem 45. Breitengrade im Meeresniveau.

Es ist abhängig vom Barometerstande, der seinerseits wieder unter verschiedenen Breitengraden trotz gleichen Luftdrucks abweichende Werte annimmt.

Ein Liter Wasserstoff wiegt rund 0,09 g.

Während also bei ganz genauen Bestimmungen für das Gewicht eines Liters Wasserstoff 0,089 95 g zu setzen ist, kann man diesen Wert für die gewöhnlichen chemischen Rechnungen sehr bequem auf 0,09 g abrunden (vergl. S. 9).

Das Wasserstoffmolekül H_2 ist, obwohl doppelt so schwer als das Wasserstoffatom, doch noch das leichteste aller bekannten Moleküle; auch das Heliummolekül He = 4, welches ihm in dieser Beziehung am nächsten kommt, ist noch einmal so schwer als das Wasserstoffmolekül $H_2 = 2$. Damit hängt die aufserordentliche Leichtbeweglichkeit des Wasserstoffgases zusammen, welches durch die feinsten Ritzen oder Poren sehr rasch ausströmt. Die Ausströmungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs ist viermal so grofs als diejenige des Sauerstoffs, da die Ausströmungs*zeiten* sich verhalten wie die Wurzeln aus den Dichten, also in diesem Falle wie $\sqrt{1} : \sqrt{16}$ oder wie 1 : 4 (vergl. S. 34 u. 64). Wasserstoff läfst sich daher auch nicht in porösen Gefäfsen aufbewahren, wohl aber recht gut in Ballons oder Säcken aus Kautschuk, denn die Diffusion durch Kautschuk folgt ganz andern Gesetzen als die Durchlässigkeit poröser Materialien. Die Diffusion durch Kautschuk ist abhängig von der Löslichkeit der Gase in der Kautschukmasse, und diese ist bei Wasserstoff nur mäfsig und bei Stickstoff viel geringer als z. B. für Sauerstoff (vergl. oben S. 92) oder für Kohlendioxyd.

Entsprechend seiner sehr grofsen Molekulargeschwindigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur im Mittel gegen 1900 m in der Sekunde beträgt (vergl. S. 36), läfst sich das Wasserstoffgas natürlich noch viel weniger als der Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur durch Druck zu einer Flüssigkeit verdichten; es ist ebenfalls ein *vollkommenes* Gas. Dies wird bewiesen durch die Versuche von *Andrews*, welcher das Wasserstoffgas auf $^1/_{500}$ seines Volumens zusammenprefste, sowie durch diejenigen von *Natterer*, der es einem Drucke von nahezu 3000 Atmosphären unterwarf. Um Wasserstoff in flüssiger Form zu erhalten, ist es notwendig, die Temperatur durch Verdampfung flüssigen Sauerstoffs im Vakuum (S. 83) auf 220° unter Null zu erniedrigen und dabei einen Druck von fast 200 Atmosphären anzuwenden, um durch plötzliche Aufhebung dieses Druckes noch die Expansionskälte des so stark zusammengedrückten Gases für die Verflüssigung nutzbar zu machen. Nach *Dewar* liegt die Siedetemperatur des Wasserstoffs unter Atmosphärendruck bei — 252°, also nur 21° von dem absoluten Nullpunkte entfernt. Die niedrigste überhaupt erreichte Temperatur, nämlich — 257°, ist durch Verdampfen des Wasserstoffs im luftleeren Raume erhalten worden. Dabei erstarrt der Wasserstoff zu weifsen Krystallen, die bei — 256° schmelzen (*Dewar*).

Niedrigste erreichte Temperatur.

Der flüssige Wasserstoff ist durchsichtig, farblos und dünnflüssig. Seine kritische Temperatur liegt nur 10° oberhalb der Siedetemperatur, bei etwa — 242°; diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dafs die Verflüssigung des Wasserstoffs auch den Forschern noch mifslang, welche

die der Verflüssigung des Sauerstoffs entgegenstehenden Schwierigkeiten bereits überwunden hatten. Man würde aber völlig fehlgreifen, wenn man aus den von Andrews und Natterer bei gewöhnlicher Temperatur vergeblich verwendeten hohen Drucken den Schlufs ziehen wollte, dafs auch unterhalb der kritischen Temperatur die Tension des Wasserstoffs eine ungewöhnlich hohe sei. Im Gegenteil besitzt der Wasserstoff von allen bekannten Körpern den niedrigsten kritischen Druck: die Tension beträgt beim kritischen Punkte kaum 15 Atmosphären und sinkt von da an mit abnehmender Temperatur so schnell, dafs sie bei — 252° nicht mehr gröfser ist als der Atmosphärendruck.

Chemische Eigenschaften.

Der gasförmige Wasserstoff ist im allgemeinen bei gewöhnlicher Temperatur recht wenig reaktionsfähig, was offenbar damit zusammenhängt, dafs die beiden Atome im Wasserstoffmolekül sehr fest mit einander verbunden sind und daher ein bedeutender Energieaufwand dazu notwendig ist, das Wasserstoffmolekül zu spalten. Das Fluor ist das einzige bekannte Element, welches bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Feuererscheinung mit dem Wasserstoff reagirt:

$$H_2 + F_2 = 2\,HF.$$

Damit zwischen Wasserstoff und Chlor dieselbe Reaktion eintritt, bedarf es schon der Zufuhr von Lichtenergie; ein Gemisch von Wasserstoffgas und Chlorgas bleibt im Dunkeln unverändert, vereinigt sich im zerstreuten Tageslichte langsam, aber im direkten Sonnenlichte momentan zu Salzsäuregas. Ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff ist dagegen gar nicht lichtempfindlich und bleibt in der Kälte jahrelang ganz unverändert; erst bei 300° findet eine merkbare, aber noch aufserordentlich langsame Einwirkung statt; bei 518° (im Dampfe siedenden Schwefelphosphors) ist die Reaktion in einigen Stunden beendet, und bei etwa 600° verläuft sie rasch, aber noch kaum explosionsartig nach der Gleichung:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O.$$

Wasserstoffgas ist brennbar.

Wasserstoffgas ist brennbar, d. h. es vermag sich mit dem Luftsauerstoffe in plötzlicher Reaktion unter intensiver Wärmeentwickelung zu verbinden; es mufs aber zur Einleitung dieser Reaktion hoch erhitzt, d. h. angezündet werden. Dies geschieht, indem man dem in die Luft ausströmenden Gase einen brennenden Körper nähert. Die Flamme des brennenden Wasserstoffgases hat fast gar keine Leuchtkraft und ist daher kaum sichtbar, wenn sie frei von Verunreinigungen ist. Die Hitze dieser Flamme ist aber eine aufserordentlich grofse, denn durch die Verbrennung von 1 g Wasserstoff wird eine Wärmemenge erzeugt, welche 34462 kleine oder 34,462 grofse Wärmeeinheiten (Kalorien) beträgt. Das bedeutet, dafs die aus 1 g (11,2 Liter) Wasserstoffgas entwickelte Wärmemenge ausreicht, um fast $34^1/_2$ kg Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen, oder um etwa 345 g eiskaltes

Wasser zum Sieden zu erhitzen. Das Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs ist, wie aus obiger Gleichung hervorgeht, das Wasser.

Knallgas ist ein Gemenge von 2 Vol. Wasserstoff- und 1 Vol. Sauerstoffgas;

Wenn das Wasserstoffgas aber vor dem Anzünden mit so viel atmosphärischer Luft gemengt wird, dafs der Sauerstoff der letzteren zur vollständigen Verbrennung des Wasserstoffs hinreicht, so verbrennt derselbe nach dem Anzünden plötzlich durch die ganze Masse hindurch mit sehr heftigem Knall unter Explosion. Noch viel heftiger ist der Knall, wenn man das Wasserstoffgas, statt mit atmosphärischer Luft, mit reinem Sauerstoffgase und zwar genau in demjenigen Verhältnisse mengt, in welchem sich diese beiden Gase mit einander zu Wasser, dem Verbrennungsprodukte des Wasserstoffs, vereinigen. Dieses Verhältnis ist gegeben, wenn man zwei Volumina oder Mafsteile Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoffgas mengt. Ein solches Gemenge explodirt angezündet mit furchtbarem Knall und, wenn der Versuch in nicht zu kleinem Mafsstabe angestellt wird, mit Zertrümmerung der Gefäfse. Dies ist namentlich bei Glasgefäfsen der Fall, und man mufs daher, wenn man letztere zu dem Versuche anwendet, dieselben vorher mit einem Tuche umwickeln, um nicht durch die umhergeschleuderten Glasscherben verwundet zu werden. Wegen seiner Eigenschaft, mit so grofser Heftigkeit zu explodiren, hat das aus zwei Volumen Wasserstoff und einem Volum Sauerstoff bestehende Gasgemisch den Namen Knallgas oder Knallluft erhalten. Im weiteren Sinne aber versteht man unter Knallluft jedes aus Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft bestehende Gasgemenge. Dieses Verhalten nötigt zu gewissen Vorsichtsmafsregeln beim Experimentiren mit Wasserstoff (S. 115, 119).

ein solches Gemenge explodirt angezündet mit furchtbarem Knall.

Die Entzündung des Knallgases erfolgt auch durch die blofse Berührung mit gewissen starren Körpern, vorzugsweise mit Platinschwamm.

Die Entzündung des Knallgases oder eines aus Wasserstoff und atmosphärischer Luft bestehenden explosiven Gasgemisches erfolgt aber nicht blofs durch einen brennenden Körper, sondern auch durch den elektrischen Funken, und sehr merkwürdigerweise auch durch die blofse Gegenwart gewisser starrer Körper, ohne dafs dabei Erwärmung nötig wäre. Im höchsten Grade besitzt diese Eigenschaft der sogenannte Platinschwamm, metallisches Platin in sehr fein verteiltem, schwammig lockerem Zustande, wie man es durch Zersetzung gewisser Platinverbindungen erhält (S. 123). Diese Wirkung des Platins pflegt man zu erklären durch die Eigenschaft des Platinschwammes, Gase an seiner Oberfläche zu verdichten. Wahrscheinlich steht aber die geschilderte Erscheinung in engem Zusammenhange mit den Thatsachen, welche wir im nächsten Absatze zu erörtern haben.

Metallische Modifikation des Wasserstoffgases.

Die Angabe von Pictet, dafs der durch niedere Temperatur verdichtete Wasserstoff den Glanz und die sonstigen Eigenschaften eines Metalles besitze, hat sich namentlich durch die Untersuchungen von Dewar als vollkommen irrig erwiesen, und es kann darüber gar kein Zweifel bestehen, dafs das zweiatomige Wasserstoffgas seine Stelle

nur unter den Metalloiden finden kann. Dagegen sind eine Reihe von zum Teil sehr deutlichen und auffallenden Kennzeichen dafür vorhanden, dafs dem freien Wasserstoffatome, welches sich im Entstehungszustande (*status nascendi*) freilich sehr rasch polymerisirt, metallische Eigenschaften zukommen. In wässerigen Lösungen von Säuren scheinen sich solche freie Wasserstoffatome (Wasserstoffionen), wenn auch vielleicht in relativ geringer Anzahl, zu befinden. Läfst man den elektrischen Strom durch eine solche Lösung gehen, so wandern diese Wasserstoffatome nach der Kathode (S. 106), d. h. an dieselbe Stelle, an welcher sich die Metalle abzuscheiden pflegen. Hier verliert freilich unter gewöhnlichen Verhältnissen der Wasserstoff seinen metallischen Zustand sehr rasch: er polymerisirt sich zu Wasserstoffgas, welches in Bläschen aufsteigt. Indessen kann man diese Polymerisirung des metallischen Wasserstoffs dadurch verhindern, dafs man die Kathode aus einem Metall herstellt, welches imstande ist, sich mit dem metallischen Wasserstoffe zu einer Legirung zu vereinigen. Dazu ist das Palladiummetall hervorragend geeignet. Ein Palladiumblech, als Kathode in einer wässerigen Säurelösung verwendet, schwillt stark an und wird specifisch leichter, behält aber ein vollkommen metallisches Aussehen. Der entstandene Körper, der einen schönen Metallglanz besitzt, leitet Wärme und Elektricität sehr gut, ist dehnbar und zeigt die Eigenschaften einer Metalllegirung in so hohem Grade, dafs man gelegentlich Denkmünzen aus diesem Material geprägt hat. Beim Erhitzen der Legirung polymerisirt sich der darin enthaltene metallische Wasserstoff, und es entwickelt sich eine Menge Wasserstoffgas, welche das 900fache Volumen des angewandten Palladiumwasserstoffs einnimmt.

Das Palladiummetall hat auch die Fähigkeit, bei geeigneter Temperatur Wasserstoffgas zu absorbiren und in den metallischen Zustand überzuführen. In geringerem Grade scheinen auch viele andere Metalle befähigt zu sein, Wasserstoff aus dem Gaszustande unter Bildung sehr unbeständiger Legirungen zu absorbiren. Diese Annahme giebt wenigstens die einfachste Erklärung für die Thatsache, dafs glühende Metallröhren in hohem Grade durchlässig für Wasserstoffgas sind. Diese Diffusion des Wasserstoffs durch Metalle würde also der Diffusion des Sauerstoffs durch Kautschukmembranen (S. 92) analog sein: das Gas passirt in beiden Fällen nicht etwa durch die Poren der Wand, sondern wird gerade von der Substanz der Wand auf der einen Seite aufgenommen, auf der andern wieder abgegeben.

Berechnet man aus dem specifischen Gewichte des Palladiumwasserstoffs und demjenigen des reinen Palladiums die Dichte des metallischen Wasserstoffs, so ergiebt sich ein specifisches Gewicht von 0,62, oder nach älteren Berechnungen von Graham 0,73; Zahlen, welche den specifischen Gewichten der Alkalimetalle sehr ähnlich sind:

	Specif. Gewicht
Wasserstoffmetall	0,6—0,73
Lithium	0,59
Kalium	0,86
Natrium	0,97.

Während in der Palladiumwasserstofflegirung von höchstem Wasserstoffgehalte (900 Volumina) freier metallischer Wasserstoff H in gelöstem Zustande angenommen wird, existirt auch ein Palladiumwasserstoff von geringerem Gehalte (600 Volumina Gas), der als eine Verbindung nach konstanten Gewichtsverhältnissen aufgefaſst werden kann. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel Pd_2H und ist ganz analog den Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle, welche neuerdings von Cl. Winkler untersucht worden sind. Die Thatsache, daſs die Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle nach den Formeln Na_2H, K_2H, Rb_2H und Cs_2H zusammengesetzt sind, diejenigen der Alkalierdmetalle dagegen nach den Formeln MgH, CaH, SrH, BaH, deutet darauf hin, daſs der Wasserstoff mehrwertig auftreten kann und zwar in diesen Verbindungen zweiwertig. Die Wasserstoffverbindungen der Metalle sind aber sehr schwierig in reinem Zustande zu gewinnen und daher noch nicht sehr genau untersucht. In allen übrigen bisher bekannten Verbindungen erscheint der Wasserstoff einwertig.

Wasserstoff wirkt reduzirend.

Wasserstoff *in statu nascendi* oder metallischer Wasserstoff hat so groſse Neigung, sich mit dem Sauerstoff zu Wasser, mit dem Chlor zu Salzsäure zu vereinigen, daſs er andern Sauerstoffverbindungen ihren Sauerstoff entzieht, Metalloxyde oder Chloride in Metalle verwandelt, höhere Oxydationsstufen in niedere, wasserstofffreie Verbindungen in wasserstoffhaltige, wasserstoffarme in wasserstoffreiche überführt. Alle diese Wirkungen des nascirenden Wasserstoffs faſst man unter dem Namen Reduktionswirkungen zusammen. Der gasförmige Wasserstoff vermag solche Reduktionswirkungen bei gewöhnlicher Temperatur nur in seltenen Ausnahmefällen zu bewirken; bei Glühhitze ist dagegen das Wasserstoffgas ein sehr energisches Reduktionsmittel. Als Beispiele für diese reduzirende Wirkung des Wasserstoffs seien die Gleichungen für die Umwandlung des Kupferoxyds und des Eisenoxyds in Kupfer bezw. Eisen, sowie für die Reduktion des Chlorsilbers zu metallischem Silber angeführt:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O,$$
$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O,$$
$$2AgCl + H_2 = 2Ag + 2HCl.$$

Anwendungen des Wasserstoffgases.

Auſser der Reduktionskraft des Wasserstoffs sind es namentlich zwei andere Eigenschaften, auf denen die Verwendbarkeit des Gases zu praktischen Zwecken beruht, nämlich seine Leichtigkeit und seine Heizkraft. Die auſserordentliche Leichtigkeit des Wasserstoffgases, welche bewirkt, daſs damit gefüllte Gefäſse weniger wiegen als mit Luft gefüllte, äuſsert sich als Auftrieb, wenn man leichte Ballons mit dem Gase anfüllt. Wenn es sich nur um Versuche im kleinen handelt, nimmt man Ballons von dünner Kautschukmembran, aus

Kollodium oder Goldschlägerhäutchen [1]); für grofse Luftballons dient gummirtes luftdichtes Seidenzeug. Am 27. August 1783 stieg der Pariser Physiker Charles zum ersten Male mit einem Wasserstoffballon in die Luft. Später trat eine Zeitlang das leichter beschaffbare Leuchtgas an die Stelle des Wasserstoffs, aber in neuester Zeit sind die Schwierigkeiten der technischen Darstellung des Wasserstoffgases (von welchem zur Füllung eines Ballons innerhalb möglichst kurzer Zeit aufserordentlich grofse Massen beschafft werden müssen) so weit überwunden, dafs man wieder die höhere Tragkraft, welche das Wasserstoffgas vor dem Leuchtgase auszeichnet, sich zu nutze macht. Da das Gewicht eines Kubikmeters Luft im Durchschnitt 1,29 kg, das Gewicht eines Kubikmeters Wasserstoff 0,09 kg beträgt, so erhält man die Tragkraft eines mit Wasserstoff gefüllten Ballons in Kilogrammen, indem man die Anzahl seiner Kubikmeter mit 1,2 multiplizirt. Die Tragkraft eines mit Leuchtgas gefüllten Ballons ist kaum halb so grofs.

Füllung von Luftballons.

Zur Füllung von Luftballons werden meist Wasserstoffentwickelungsapparate benötigt, welche nicht nur sehr ergiebig, sondern dabei auch möglichst leicht transportfähig sind. Dieser Bedingung genügen diejenigen Verfahren, welche mit Säuren arbeiten, sehr schlecht. Die Darstellung aus Salzsäure und Eisen, welche eine Rückgewinnung der angewendeten Säure gestattet und sich dann verhältnismäfsig billig stellt, ist daher nur für stationäre Luftballonstationen brauchbar und z. B. für militärische Zwecke ganz ungeeignet. Man bedient sich eines Gemisches aus Zinkstaub und Ätzkalk, welches obiger Bedingung besser entspricht, und führt gleichzeitig, um die Füllung zu beschleunigen, Stahlcylinder mit auf 100 Atmosphären komprimirtem Wasserstoffgas mit sich. Es versteht sich von selbst, dafs solches Wasserstoffgas nicht etwa „verflüssigt", sondern vollkommen gaselastisch ist. Dieses Wasserstoffgas ist ein Nebenprodukt von der Darstellung des Ätzkalis (vergl. unter Kalium).

Die Ausnutzung der Heizkraft des Wasserstoffgases ist offenbar noch einer weiten Ausdehnung fähig; bis jetzt ist der Wasserstoff an den meisten Orten zu teuer, um als Heizmaterial da in Betracht zu kommen, wo es nur auf den kalorimetrischen Effekt, also auf die Wärmewirkung ankommt. Man verwendet den Wasserstoff als Heizmaterial gegenwärtig meist nur da, wo es wesentlich auf den pyrometrischen Effekt, also auf einen aufsergewöhnlich hohen Hitzegrad ankommt, auf eine ungewöhnlich hohe Temperatur, welche zu bestimmten technischen Zwecken, wenn auch nur auf kurze Zeit, erforderlich ist. Dazu ist auch ein unreines Wasserstoffgas, wie es aus Wassergas (vergl. bei Kohlenstoff) gewonnen werden kann, meist ausreichend.

Erkennung im Spektrum.

Zur Erkennung minimaler Mengen Wasserstoff dient sein Spektrum, welches durch einige sehr charakteristische Linien ausgezeichnet ist. Die rote Linie ist meist die hellste, aber bei allergröfsten Ver-

---

[1]) So nennt man die als Zwischenlage beim Ausschlagen des Blattgoldes angewandte äufsere feine Haut des Blinddarmes vom Rinde.

dünnungen kehrt sich das Verhältnis um, und die blaugrüne Linie tritt stärker hervor. Die kleinste so erkennbare Wasserstoffmenge beträgt nach Emich 10^{-15} g oder ein billionstel Milligramm.

Spektra der Hauptgase.

(Erklärung zu der beistehenden Tafel I.)

Die auf der beistehenden Tafel I farbig wiedergegebenen Spektra der permanenten Gase sind mit einem Ruhmkorff'schen Induktor mit Platinunterbrecher von der Schlagweite 4 bis 7 cm (etwa 20 Funken in der Sekunde) in Plückerröhren zu erhalten, welche unter vermindertem Drucke mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt werden. Als Stromquelle dienen drei hinter einander verbundene Akkumulatoren. In den nach der Natur gezeichneten Spektren der Tafel I sind nur die deutlichen und charakteristischen Linien wiedergegeben. Die Einteilung des Spektrums ist nach Wellenlängen erfolgt, da die sonst vielfach übliche Skala von Bunsen und Kirchhoff eine ganz willkürliche ist und mit jedem andern Prisma eine andere Streuung der Farben erzielt wird. Eins haben aber alle Spektralapparate gemeinsam: sie streuen im Blau und Violett viel stärker als in dem weniger brechbaren Rot. Darum würde das Bild eines beobachteten Spektrums ganz verzerrt werden, wenn man es auf eine nach Wellenlängen eingeteilte Millimeterskala eintragen wollte. Deswegen ist bei unsern Spektren eine (nicht mitgezeichnete) Millimetereinteilung entsprechend der Skala von Bunsen und Kirchhoff zu Grunde gelegt, und dies ist die Ursache, weshalb die Abstände der beigeschriebenen Zahlen, welche Wellenlängen bedeuten, keine konstanten sind, sondern von Rot nach Violett sich ständig vergröſsern. Diese Zahlen bedeuten Hundertstel μ, also die Zahl 50 z. B., die etwa in der Mitte der Spektra liegt, entspricht einer Wellenlänge von 500 mμ. Diejenigen Linien, welche besonders hell und charakteristisch sind, sind etwas nach rechts verbreitert gezeichnet, damit sie genügend hervortreten und für den Beschauer das Bild dem natürlichen Eindrucke möglichst entspricht. Weil dadurch aber die Genauigkeit der Ablesung von Wellenlängen auf der Spektraltafel selbst notgedrungen etwas erschwert wird, so seien nachfolgend die Wellenlängen aller verzeichneten Linien noch tabellarisch zusammengestellt.

1. Linien des Wasserstoffs:

656 mμ	Hauptlinien,	410 mμ	Nebenlinien.
486 „		434 „	

2. Einzige stets deutlich sichtbare Sauerstofflinie:

617 mμ scharfe Linie.

3. Linien und Banden des Stickstoffs:

670 bis 574 mμ Streifen	497 mμ	Linien
534 mμ Linie	492 „	
519 „ verbesserte Linie	486 „	
508 „ linke Kante einer Bande		

Spektra der Hauptgase.

Zu Seite 111 von Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2. Aufl.

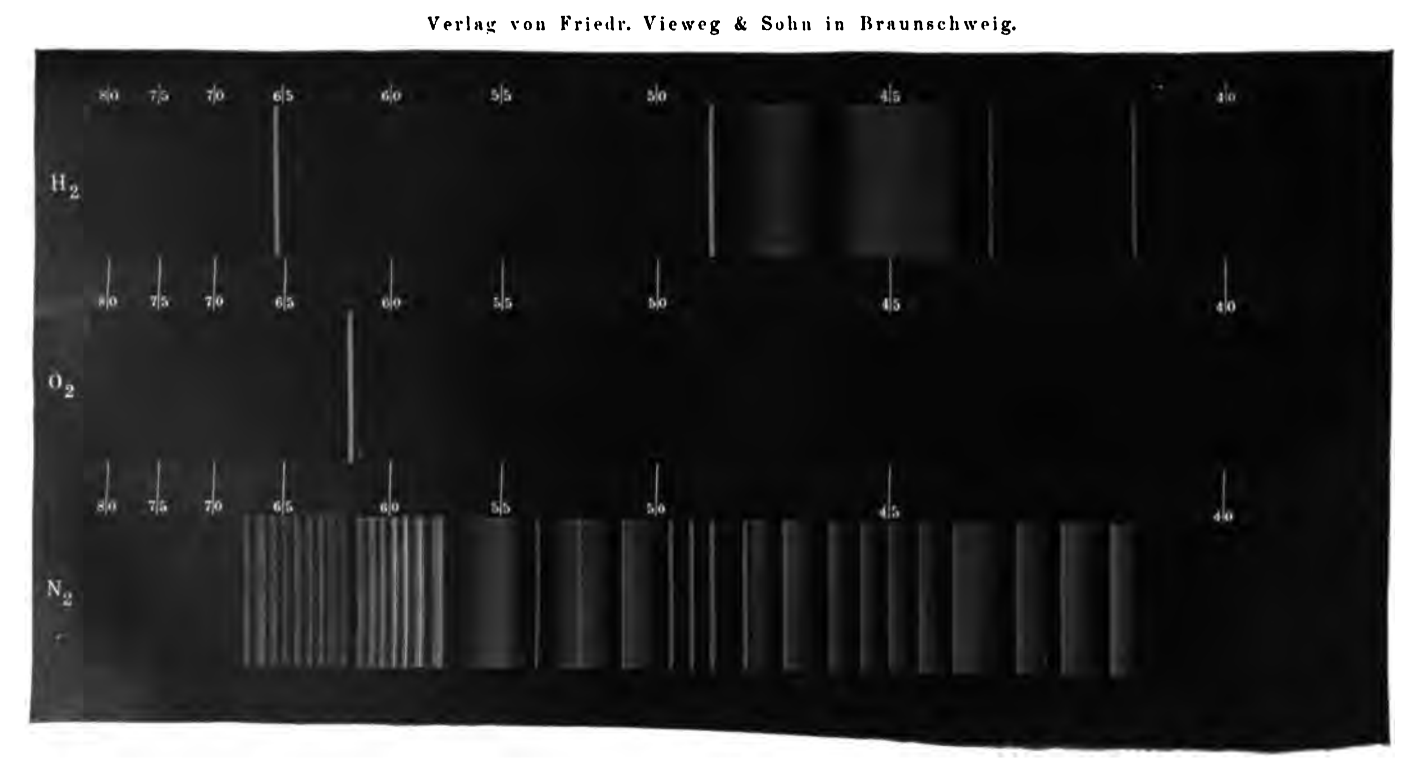
Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.



Spektra der Hauptgase.

Zu Seite 114 von Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2. Aufl.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.



478 mμ	442 mμ	Banden, die sich nach rechts meist sehr erheblich verbreitern.
476 "	437 "	
462 "	427 "	
457 "	420 "	
450 "	414 "	

Chemische Technik und Experimente.

Bei allen Entwickelungen von Wasserstoff beachte man wohl, dafs zunächst den Apparaten ein explosives Gemisch von Wasserstoff mit Luft entströmt; wenn alle Luft aus den Apparaten verdrängt ist, so erkennt man dies daran, dafs ein mit dem ausströmenden Gase gefülltes Reagirröhrchen, rasch mit dem Daumen verschlossen und dann mit der Mündung einem Brenner genähert, eine ruhige Flamme ohne Verpuffung giebt.

Darstellung des Wasserstoffs durch Zersetzung des Wassers mittels Natrium.

Die Zersetzung des Wassers durch Kalium oder Natrium verläuft so überaus heftig, dafs dabei Vorsicht geboten ist. Man trägt ein kleines Stück Natrium in eine grofse Wanne mit Wasser ein; das Metall fährt als zischende Kugel auf der Oberfläche umher, aber der entwickelte Wasserstoff entzündet sich nicht, solange das Metall frei umherschwimmen kann. Fängt man nun die geschmolzene Natriumkugel mit einem Löffel aus Drahtnetz auf und drückt sie unter die Wasseroberfläche, so kann man das Wasserstoffgas in der Weise, wie es Fig. 29 zeigt, in einem umgekehrten, ganz mit Wasser gefüllten Cylinder auffangen. Den Versuch in gröfserem Mafsstabe, etwa durch Einführen eines gröfseren Stückes unter eine mit Wasser gefüllte umgestürzte Glasglocke,

Fig. 29.



Wasserstoffentwickelung mittels metallischen Natriums.

anzustellen, ist nicht geraten, denn es treten bei der hohen Reaktionstemperatur durch Knallgasbildung (S. 135) sehr leicht Explosionen ein, durch welche die Glocke zerschmettert werden kann.

Wasserstoff aus Wasserdampf und glühendem Eisen.

Um Wasserstoffgas durch die Einwirkung von glühendem Eisen auf Wasserdampf darzustellen, füllt man ein an beiden Enden offenes Eisenrohr mit Spiralen rostfreien Eisendrahtes, ölfreien Eisendrehspänen oder kleinen, blanken, eisernen Stiften und steckt das Rohr so durch einen Ofen, dafs seine beiden Enden aus dem Ofen herausragen. An Stelle des in Fig. 30 (a. f. S.) gezeichneten Kohlenofens kann man natürlich auch einen Gasofen mit Bunsenbrennern anwenden, wie er zur Elementaranalyse (vgl. Kohlenstoff)

gebraucht wird. In das eine Ende des Eisenrohres setzt man den Hals einer kleinen, zur Hälfte mit Wasser gefüllten Retorte luftdicht ein, was mit Hülfe von weicher Asbestschnur leicht gelingt. An das andere Ende schliesst sich das Gasleitungsrohr. Das Wasser in der Retorte wird erst dann zum Sieden erhitzt, nachdem das Eisenrohr rotglühend geworden ist. Neben unver-

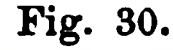
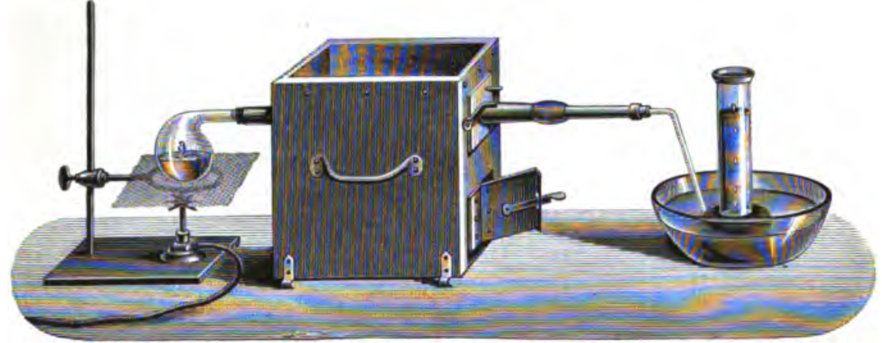


Fig. 30.



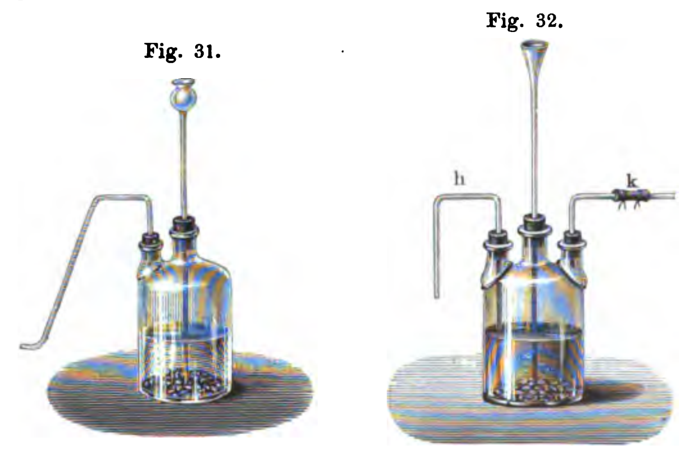
Darstellung von Wasserstoff mit glühendem Eisen.

ändertem Wasserdampf, der sich in dem Wasser der pneumatischen Wanne kondensirt, tritt alsbald aus dem Gasleitungsrohre ein regelmäfsiger Strom von Wasserstoffgas aus, welches in üblicher Weise aufgefangen werden kann.

Darstellung aus Zink, Wasser und Schwefelsäure.

Die gewöhnlichste und ausgiebigste Methode der Darstellung des Wasserstoffgases ist die aus Zink, Wasser und Schwefelsäure. An Stelle einfacher

Fig. 31. Fig. 32.



Entwickelungsapparate für Wasserstoffgas.

Entwickelungsflaschen, wie sie in den ohne weiteres verständlichen Abbildungen Fig. 31 u. 32 abgebildet sind, bedient man sich sehr viel zweckmäfsiger des Kippschen Apparates (Fig. 16, S. 91).

Bereits der in Fig. 32 dargestellte Apparat besitzt die Eigenschaft, dafs die Gasentwickelung aufhört, sobald die Ausströmungsöffnung *k* ge-

schlossen wird. Das sich weiter entwickelnde Gas drückt dann nämlich die Schwefelsäure durch das Rohr *h* in ein untergestelltes Gefäfs heraus; bedarf man weiterer Mengen von Wasserstoffgas, so kann man die ausgeflossene oder neue Säure durch das Trichterrohr wieder in den Apparat einführen. In sehr viel vollkommenerer Weise genügt aber der Kippsche Apparat der Anforderung, dafs die Entwickelung nur so lange anhalte, als man des Gases bedarf, aufhöre, wenn man den Gashahn schliefst, und sofort wieder beginne, sobald man ihn öffnet. Dieser Apparat kann zu sehr verschiedenen Gasentwickelungen verwendet werden; will man Wasserstoff darin erzeugen, so beschickt man die Kugel *b* mit Zinkstangen oder Zinkgranalien und füllt den Apparat von oben mit einem erkalteten Gemisch, bereitet aus 4 Litern Wasser und 1 Liter konzentrirter Schwefelsäure.

Fig. 33.



Waschflasche.

Waschen und Trocknen von Gasen.

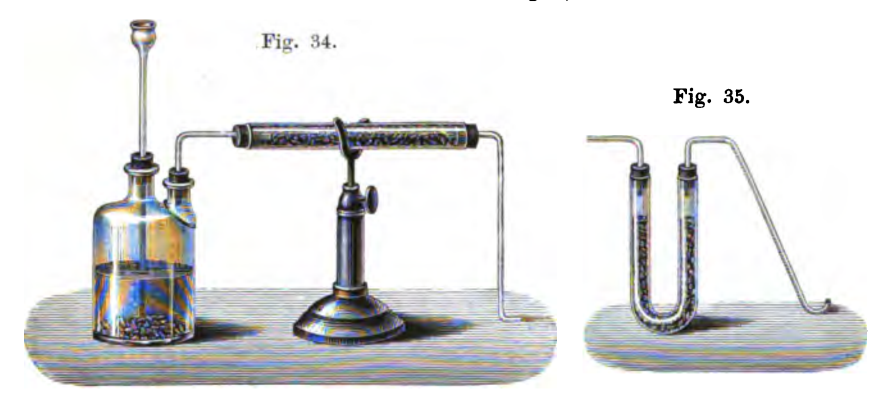
Werden zur Darstellung von Wasserstoffgas nicht absolut reine Materialien angewandt, welche im Handel nicht immer leicht zu haben sind, so ist das Gas durch Beimengungen verunreinigt, welche ihm einen unangenehmen Geruch erteilen, und mufs mit Kaliumpermanganatlösung gewaschen werden. Das Waschen des Gases mit Kaliumpermanganatlösung oder mit reinem Wasser ist aber selbst dann erforderlich, wenn ganz reines Zink und ganz reine Schwefelsäure angewendet wurden, da das Gas Bläschen oder Tröpfchen von Schwefelsäure oder Zinkvitriollösung mechanisch mit sich führt. Eine einfache Waschflasche sieht man auf Seite 91 (Fig. 16), auch die in Fig. 32 und 31 abgebildete dreihalsige oder zweihalsige Woulffsche Flasche ist zu diesem Zwecke sehr vielfach im Gebrauch. Da indessen das Dichten der Stopfen, namentlich bei einem so leichten Gase wie Wasserstoff, eine ständige Aufsicht und Mühewaltung erfordert, so sind solche Waschflaschen ganz besonders zu empfehlen, welche ganz aus Glas geblasen sind und direkt mit Schlauchstückchen an die Gasleitungsröhren angeschlossen werden können. Eine solche Waschflasche ist in Fig. 33 abgebildet.

Zur Entfernung der übelriechenden Beimengungen des Wasserstoffs läfst sich auch ein Rohr mit grob gepulverter und gesiebter Holzkohle, zum Zurückhalten der mechanischen Verunreinigungen ein Rohr mit Watte verwenden.

Alle aus wässerigen Lösungen entwickelten und alle mit Wasser oder wässerigen Lösungen gewaschenen Gase sind feucht, d. h. sie enthalten so viel gasförmigen Wasserdampf gelöst, als der Tension des Wassers bei der betreffenden Temperatur entspricht (vgl. die Tabelle über die Tension des Wasserdampfes auf S. 67 und 128). Zum Trocknen der Gase bedient man sich solcher Substanzen, welche Wasser energisch aufnehmen. Diejenigen Substanzen, welche am häufigsten zu diesem Zwecke angewandt werden, sind: kalcinirtes Chlorcalcium, gebrannter Marmor (reiner Ätzkalk), Natronkalk, Ätzkali, konzentrirte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd; die Reihenfolge, in welcher diese Stoffe genannt worden sind, entspricht der Energie, mit der sie das Wasser anziehen. Röhren mit Chlorcalcium und ähnlichen Materialien stellen die Fig. 34 u. 35 (a. f. S.) dar; sie können, wie dies Fig. 34 zeigt, direkt mit dem Entwickelungsgefäfse oder mit der Waschflasche des Kippschen Apparates verbunden werden. Sie trocknen aber nur sehr unvollkommen. Viel energischer wirkt schon konzentrirte Schwefelsäure, welche am besten einfach in eine Waschflasche (Fig. 33) eingefüllt wird, die man dann als Trocken-

flasche bezeichnet nnd hinter der gewöhnlichen Waschflasche einschaltet. Will man getrocknete Gase in trockenem Zustande aufbewahren, so darf man sie natürlich nicht über Wasser auffangen; man bedient sich dann nach

Fig. 34. Fig. 35.



Trockenröhren für $CaCl_2$, CaO, KOH und P_2O_5.

dem Vorgange von **Priestley** als Sperrflüssigkeit des **Quecksilbers**. Eine kleine pneumatische Wanne für Quecksilber zeigt die Fig. 36; gröfsere derartige Wannen konstruirt man nicht aus Glas, sondern aus Marmor, Porzellan oder Gufseisen.

Fig. 36.



Quecksilberwanne.

Experimenteller Beweis für die Leichtigkeit des Wasserstoffgases.

Das geringe Volumgewicht des Wasserstoffgases läfst sich durch folgende Experimente erläutern.

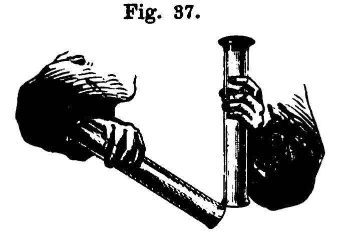
1. Man füllt einen Cylinder mit Wasserstoffgas, verschliefst seine Mündung mit einer Glasplatte, hebt ihn aus der pneumatischen Wanne heraus, stellt ihn mit der Mündung nach oben auf den Tisch, zieht die Glasplatte ab und nähert sofort ein brennendes Kerzchen; das Gas verbrennt mit schwacher Verpuffung. 2. Man füllt einen zweiten Cylinder in gleicher Weise mit Wasserstoff, bringt ihn, mit der Glasplatte verschlossen, aufrecht auf den Tisch, zieht die Glasplatte ab, nähert aber der Mündung das brennende Kerzchen erst nach Verlauf von 15 bis 20 Sekunden; da dann das Gas schon entwichen ist, findet eine Verpuffung nicht mehr statt, und das in den Cylinder gesenkte Kerzchen brennt darin ruhig fort. 3. Ein dritter mit Wasserstoffgas gefüllter Cylinder wird aus der pneumatischen Wanne herausgehoben und mit der Mündung **nach abwärts** in einem Halter befestigt. Obgleich die Mündung nicht verschlossen ist, läfst sich das Wasserstoffgas in dem Cylinder auch noch nach mehreren Minuten durch seine Verbrennlichkeit nachweisen. 4. Einen vierten Cylinder mit Wasserstoffgas benutzt man, um zu zeigen, dafs sich das Gas aus diesem Cylinder in einen andern überfüllen läfst; zu diesem Zwecke nimmt man einen mit Luft gefüllten Cylinder in die eine Hand, hält ihn senkrecht und mit der Mündung abwärts, nimmt in die andere Hand den mit Wasserstoff gefüllten und läfst das Gas durch passende Neigung des Cylinders in den oberen ausströmen (vgl. Fig. 37). Nähert man nun dem früher mit Luft, nun mit Wasserstoff gefüllten Cylinder ein brennendes Kerzchen, so erfolgt

schwache Verpuffung, während in dem andern Cylinder, wenn man lange genug gewartet hat, das Kerzchen ruhig fortbrennt.

Weniger einfach, aber ebenso belehrend sind folgende Versuche:

Eine mit einer Metallfassung und Hahnstellung versehene Rindsblase wird zuerst durch Zusammendrücken und Aussaugen von der darin enthaltenen atmosphärischen Luft möglichst entleert und hierauf mit Wasserstoffgas gefüllt. Man schliefst hierauf den Hahn, schraubt an die Fassung eine enge Röhre und taucht das Ende derselben in konzentrirtes Seifenwasser dergestalt, dafs ein Tropfen davon an der Mündung hängen bleibt. Öffnet man nun den Hahn und drückt sehr behutsam die Blase zusammen, so bilden sich an der Mündung der Röhre mit Wasserstoff gefüllte Seifenblasen, die sich ablösen und in die Höhe steigen, wenn sie eine gewisse Gröfse erlangt haben und nicht durch zu starkes Drücken platzen. Man kann sie in der Luft anzünden und dadurch zugleich die Verbrennlichkeit des Wasserstoffs zeigen. Fig. 38 zeigt die gefüllte Blase mit der daran geschraubten engen Röhre.

Fig. 37.



Umgiefsen von Wasserstoff.

Die gute Ablösung der Seifenblasen wird erleichtert, wenn man in die Mündung der dann nicht zu engen Röhre einen Strohhalm steckt, den man an seinem freien Ende sternförmig ausgefalzt hat, so dafs er gewissermafsen ein Schälchen bildet, in welchem die Seifenblasen ruhen.

Fig. 38.



Blase für Wasserstoff.

Um durch das Steigen des Luftballons im Kleinen das geringe Volumgewicht des Wasserstoffgases zu zeigen, füllt man einen mindestens 15 cm im Durchmesser haltenden Ballon von Goldschlägerhäutchen oder Kollodium, nachdem man ihn gut zusammengedrückt und sorgfältig von aller Luft entleert hat, mit vollkommen trockenem Wasserstoffgas. Ist der Ballon gefüllt, so unterbinde man ihn mit einem seidenen Bändchen und streife ihn ab. Er steigt, sich selbst überlassen, bis an die Zimmerdecke, und erhält sich dort so lange, bis durch seine Poren Wasserstoff aus- und atmosphärische Luft eintritt.

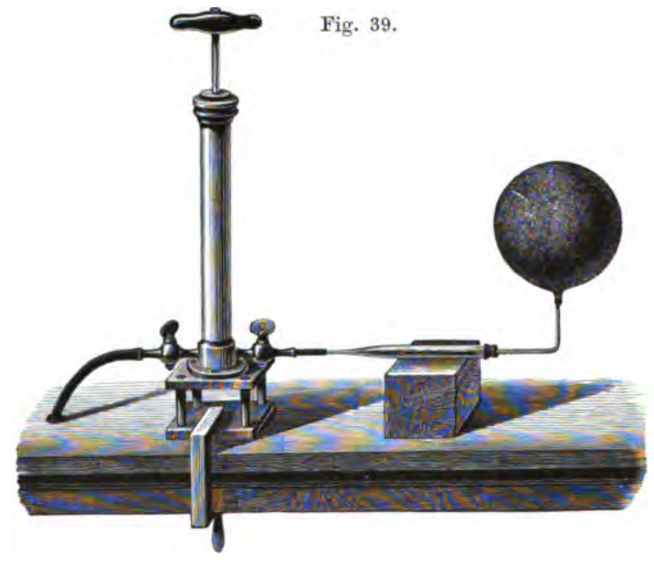
Wenn man die käuflichen Ballons von Kautschuk mit Wasserstoffgas füllen will, so mufs dies unter stärkerem Drucke geschehen. Zu diesem Behufe schaltet man zwischen den das Wasserstoffgas enthaltenden Gasbehälter und den zu füllenden Ballon eine einfache Druckpumpe ein, durch welche das durch Chlorcalcium getrocknete Wasserstoffgas so lange in den Ballon eingeprefst wird, bis er sich genügend gefüllt hat und prall geworden ist (Fig. 39, a. f. S.).

Versuche über die Brennbarkeit des Wasserstoffs.

Dafs der Wasserstoff ein brennbares Gas ist, läfst sich am einfachsten mittels des Apparates Fig. 40 zeigen, dessen Einrichtung keiner näheren Beschreibung bedarf. Man zündet das aus der Mündung der bajonettförmigen Röhre ausströmende Gas erst an, nachdem man sich in der auf Seite 115 beschriebenen Weise davon überzeugt hat, dafs alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Bei diesem sowie bei allen derartigen Versuchen, wo ausströmende Gase angezündet werden sollen, ist es zweckmäfsig, das in die Entwickelungsflasche reichende Ende der Glasröhre, durch welche das Gas ausströmt, schräg abzuschneiden, wie es Fig. 41 veranschaulicht; dadurch wird vermieden, dafs die untere Öffnung dieser Röhre durch das sich bald in Tropfen daran verdichtende Wasser

verstopft wird, indem sich bei geradem Abschnitte des Röhrenendes stets ein Tropfen Wasser vorschiebt und dadurch die regelmäſsige Ausströmung des Gases unterbricht.

Fig. 39.

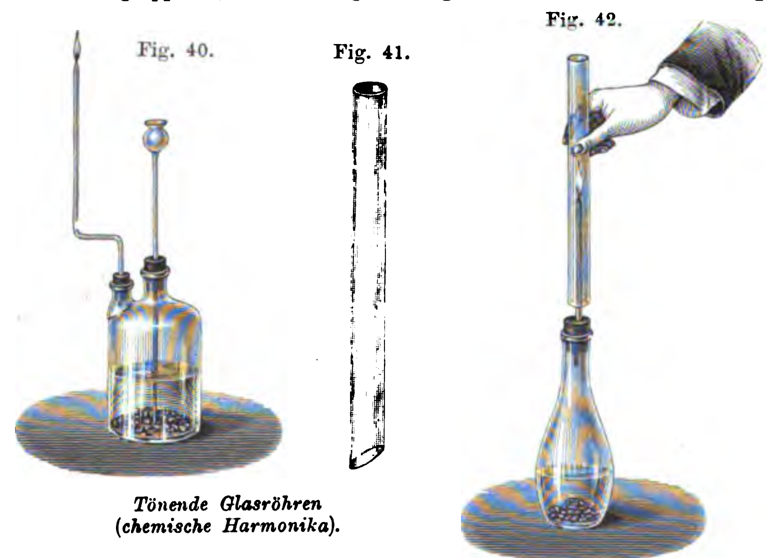


Füllen eines Kautschukballons mit Wasserstoff.

Chemische Harmonika.

Hält man über den obigen oder einen noch einfacheren Wasserstoffentwickelungsapparat, wie ihn Fig. 42 zeigt, nachdem man das Gas ange-

Fig. 40. Fig. 41. Fig. 42.



Tönende Glasröhren (chemische Harmonika).

zündet hat, eine vollkommen trockene, nicht zu enge Glasröhre, wie es in der vorstehenden Figur ebenfalls versinnlicht ist, oder in Ermangelung einer

solchen Glasröhre einen engen langen Glascylinder, so entsteht ein eigentümlicher, durchdringender Ton, der höher oder tiefer ist, je nachdem die Glasröhre höher oder tiefer gehalten wird, und ebenso je nach ihrer Weite. Dieses Phänomen hat man die chemische Harmonika genannt. Notwendige Bedingungen zum Gelingen des Versuches sind, dafs die Gasentwickelung bis zu einem gewissen Grade schwach, die Öffnung der Röhre eng und die Glasröhre nicht zu kurz sei.

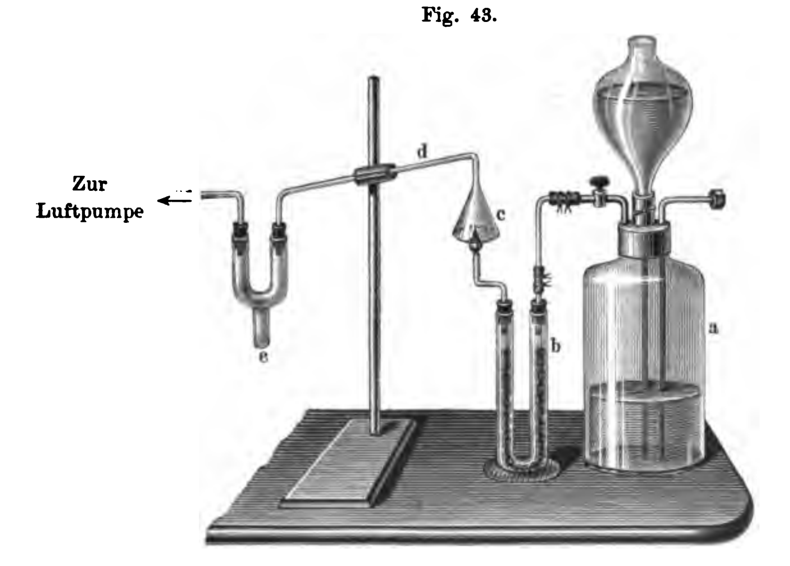
Diese Erscheinung ist übrigens der Wasserstoffflamme nicht eigentümlich; sie kann durch jede Flamme hervorgerufen werden und ist auf die Theorie der Zungenpfeife zurückzuführen. Die Flamme stellt die vibrirende Zunge, die Klangröhre die Pfeife dar.

Die Verbrennlichkeit des Wasserstoffgases kann man auch in der Art zeigen, dafs man eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche öffnet und der Mündung derselben einen brennenden Span nähert. Giesst man hierauf Wasser in die Flasche, so brennt das Gas neben dem Wasser heraus. Diese beiden Versuche zeigen ferner, dafs die Verbrennung des Wasserstoffs nur da erfolgt, wo er mit dem Sauerstoffe der Luft in Berührung kommt; dasselbe lehrt ein anderer Versuch, durch welchen man Sauerstoffgas in Wasserstoffgas brennen läfst.

Experimentelle Beweise, dafs die Verbrennung nur an der Berührungsstelle der Gase stattfindet,

Um diesen Versuch anzustellen, füllt man eine ziemlich grofse Flasche mit Wasserstoffgas, hebt sie aus der pneumatischen Wanne mit nach unten gerichteter Öffnung heraus und zündet das Gas an. Man führt hierauf eine Gasleitungsröhre in die Flasche, aus deren Mündung ein schwacher Strom von Sauerstoffgas ausströmt, und welche an passender Stelle einen die Mün-

Fig. 43.



Bildung von Wasser durch Verbrennen von Wasserstoff.

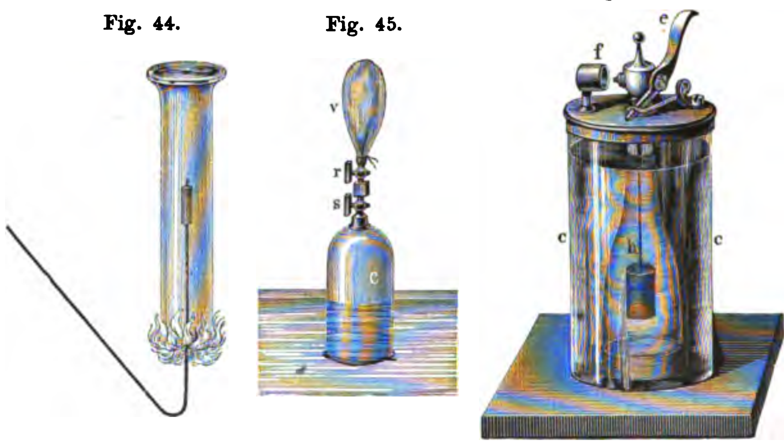
dung der Flasche lose verschliefsenden Kork trägt. Der Sauerstoff fängt dann gleichsam Feuer von der Flamme in der Mündung der Flasche während des Hinausführens und brennt nun im Innern der Flasche scheinbar weiter fort. Der Kork löscht dabei die Flamme in der Mündung der Flasche aus, darf aber nur lose schliefsen, um dem durch die Hitze sich ausdehnenden

Gase einen Ausweg zu gestatten. Der Versuch zeigt im Grunde nur, dafs das Feuer an der Berührungsfläche der Gase entsteht.

dafs das Produkt der Verbrennung Wasser ist,

Das Produkt der Verbrennung des Wasserstoffs in der Luft oder im Sauerstoffgase ist Wasser. Dies läfst sich durch einen einfachen Versuch beweisen. Das in dem gläsernen Gasbehälter *a* der Fig. 43 (a. v. S.) enthaltene Wasserstoffgas gelangt durch Öffnen des Hahns in die mit Chlorcalcium gefüllte U-Röhre *b*, wird hier getrocknet und entweicht aus der bajonettförmig gebogenen Gasröhre bei *c*. Man zündet das Gas hier an und stülpt über die Flamme einen Glastrichter von 6 bis 8 cm Mündungsweite, welcher an eine ungefähr $^3/_4$ bis 1 m lange, ungefähr 1 cm weite Glasröhre *d* angeschmolzen ist. Dieses Kühlrohr ist mit der zur Aufnahme des gebildeten Wassers bestimmten Vorlage *e* und diese mit der Wasserluftpumpe in luftdichter

Fig. 44. Fig. 45. Fig. 46.



Kerze erlischt im Wasserstoff. *Füllung einer Blase mit Knallgas.* *Döbereinersches Feuerzeug.*

Verbindung. Die Wasserstoffflamme, die man aus einer weiten Mündung brennen läfst, vergröfsert man nur allmählich, um das Springen des Trichters zu verhüten; die Vorlage *e* stellt man während des Versuches in Eiswasser. In 30 bis 40 Minuten kann man so ein Mol (S. 38) oder 24 Liter Wasserstoffgas verbrennen und zeigen, dafs dabei gerade 1 Mol (oder 18 g) Wasser entsteht.

dafs der Wasserstoff das Verbrennen anderer Körper nicht unterhält.

Das Wasserstoffgas ist zwar brennbar, unterhält aber das Verbrennen anderer Körper nicht. Füllt man einen Cylinder mit Wasserstoffgas, hebt ihn aus der pneumatischen Wanne, mit der Mündung nach unten gekehrt, heraus und führt sogleich, wie Fig. 44 es zeigt, ein an einem umgebogenen Drahte befestigtes Wachskerzchen angezündet in den Cylinder hinauf, so wird das Gas an der Mündung dadurch entzündet, aber die Kerze erlischt oberhalb der brennenden Gasschicht.

Entzündung des Knallgases auf gefahrlose Weise,

Die bequemste Art, um die Entzündung und Explosion des Knallgases zu zeigen, die sich auch durch ihre vollkommene Gefahrlosigkeit empfiehlt, wird durch Fig. 45 illustrirt. Man füllt eine an ihrem oberen Ende mit einer Metallfassung und einem Hahne *s* versehene Glasglocke *C*, nachdem der Hahn natürlich geschlossen und die Glocke mit Wasser gefüllt ist, auf die gewöhnliche Weise in der pneumatischen Wanne zu zwei Dritteln mit Wasserstoffgas und lässt dann noch so viel Sauerstoff aus einem Gaso-

meter dazutreten, bis sie mit dem Gasgemische vollständig gefüllt ist. Hierauf schraubt man an das obere Ende der Glocke, ohne den Hahn zu öffnen, eine mit einem Hahne *r* versehene Metallfassung, an die eine vorher gut in Wasser aufgeweichte und durch Drücken von Luft befreite Blase *v* luftdicht angefügt ist, öffnet sodann beide Hähne *r* und *s* und drückt die Glocke in das Wasser der pneumatischen Wanne hinab, wodurch das Gasgemisch in die Blase getrieben wird. Reicht die in der Glocke befindliche Gasmenge zur Füllung der Blase nicht hin, so schliefst man die Hähne, füllt die Glocke wie oben ein zweites Mal mit dem Gasgemische und läfst nach abermaligem Öffnen der Hähne auf die beschriebene Weise eine neue Quantität des Gasgemisches in die Blase treten. Hierauf schliefst man wieder die Hähne, schraubt die Blase samt der dazu gehörigen Metallfassung ab und schraubt an letztere nun eine enge, mit Metallfassung versehene Glasröhre. Bringt man nun die Mündung dieser Glasröhre in eine mit konzentrirtem Seifenwasser gefüllte grofse Porzellanschale, öffnet hierauf den Hahn und treibt durch Drücken der Blase das Gas in das Seifenwasser, so erheben sich in letzterem, einen grofsblasigen Schaum bildend, zahlreiche, mit Knallgas gefüllte Seifenblasen, die, nach Entfernung der Blase mit einem glimmenden Span berührt, mit Feuererscheinung und furchtbarem Knalle verbrennen. Man mufs die an die Blase gefügte Glasröhre vor dem Anzünden aus dem Seifenwasser herausziehen und den Hahn wieder schliefsen, damit sich die Entzündung nicht in das Innere der Blase fortpflanzt.

Will man mit Knallgas gefüllte kleine Glasflaschen explodiren lassen, so mufs man sie vorher mit einem Tuche umwickeln; wählt man sie ziemlich grofs, so werden sie meist zerschmettert.

durch Platinschwamm.

Um die Entzündung des Knallgases durch Platinschwamm zu zeigen, füllt man ebenfalls kleine Glasflaschen oder Glascylinder mit Knallgas, indem man sie zu zwei Dritteln mit Wasserstoff und zu einem Drittel mit Sauerstoff füllt, umwickelt sie sorgfältig mit einem Tuche und führt den an einem ziemlich langen, an einem Ende abwärts gebogenen Stabe befestigten Platinschwamm in das Gas.

Döbereiner's Zündmaschine.

Um das Erglühen des Platinschwammes durch einen Strom von Wasserstoffgas anschaulich zu machen, genügt es, nahe an die Mündung eines Wasserstoffentwickelungsapparates, z. B. des in Fig. 36 abgebildeten, ein Stückchen Platinschwamm zu halten. Am anschaulichsten wird aber dieses Faktum durch die Döbereiner'sche Wasserstoffgas-Zündmaschine, Fig. 46.

Der in der Glocke *b* befindliche Zinkblock kommt so lange nicht mit der verdünnten Schwefelsäure im Glase *c* in Berührung, als der die Glocke *b* schliefsende Hahn *e* der übergreifenden Metallfassung des Glases *c* geschlossen bleibt, da die Glocke *b* atmosphärische Luft enthält, welche das Eindringen der Schwefelsäure hindert. Wird aber der Hahn *e* geöffnet, so entweicht die Luft, die Schwefelsäure tritt in die Glocke *b*, kommt mit dem Zinkblock in Berührung, und die Wasserstoffentwickelung beginnt. Wird der Hahn wieder geschlossen, so sammelt sich das Wasserstoffgas in der Glocke an. Läfst man nun dieses Wasserstoffgas durch Öffnen des Hahnes auf den Platinschwamm bei *f* strömen, so wird er sogleich glühend, und das Gas entzündet sich.

Knallgasgebläse.

Die bequemste Methode, um die durch die Verbrennung des Knallgases entwickelte intensive Hitze und ihre Wirkungen zur Anschauung zu bringen, besteht in der Anwendung des Knallgasgebläses.

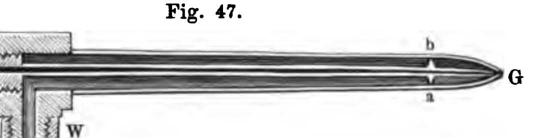
Zur Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff dient das Ansatzrohr von Maugham, Fig. 47 (s. f. S.).

Dieses aus Metall verfertigte Ansatzrohr hat einen engen, bei der Schraube *S* beginnenden und bis zur Mündung *G* führenden und einen

weiteren, bei *W* seitlich in das Rohr eintretenden und den ersteren umgebenden Kanal; bei *a* ist an dem inneren Kanale ein Ring angebracht, der verhütet, dass das vorn ausströmende Gasgemenge sich zu weit nach hinten verbreitet.

Mittels der Schraube *S* schraubt man das Rohr an einen mit Sauerstoffgas gefüllten Gasbehälter (S. 95) und verbindet die seitliche Öffnung *W*

Fig. 47.



Knallgasgebläse.

mittels eines Kautschukschlauches mit einem zweiten mit Wasserstoff gefüllten Gasbehälter. Man läfst zuerst durch den Kautschukschlauch Wasserstoff einströmen, zündet diesen nach einiger Zeit an der Mündung des Ansatzrohres bei *G* an und leitet hierauf durch Regulirung des Hahnes aus dem Sauerstoffbehälter Sauerstoff zu. Die anfangs grofse Wasserstoffflamme zieht sich nach dem Zuleiten des Sauerstoffs sehr zusammen, weil dann die Verbrennung in einem viel kleineren Raume vor sich geht. Man stellt den Hahn so, dafs nicht mehr Sauerstoff zuströmt, als eben erforderlich ist, um die Wasserstoffgasflamme möglichst klein zu machen. Hält man in diese Flamme nun einen Platindraht, so schmilzt er wie Wachs ab; ebenso schmelzen Pfeifenthon, Quarz, Kalk. Hält man den Platindraht ziemlich lange in die Flamme, so verbrennt er sogar unter Funkensprühen.

Drummonds Licht.

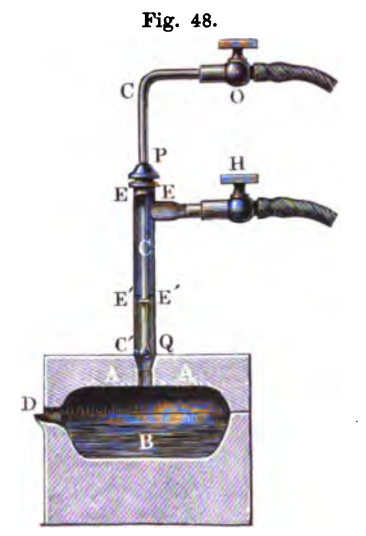
Aufser diesen durch die intensive Hitze bewirkten Erscheinungen kann man durch die Knallgasflamme auch ein sehr intensives Licht erzeugen. Hält man nämlich in dieselbe ein fein zugespitztes Kreidestück, so wird dasselbe weifsglühend und verbreitet einen Lichtglanz, der dem Auge unerträglich und dem der Sonne ähnlich ist. Wenn der Versuch in nicht zu kleinem Mafsstabe angestellt wird, so ist das Licht so intensiv, dafs die Flamme einer Kerze als Schatten an einer weifsen, vom Lichte beleuchteten Wand sichtbar wird. Man hat dieses Licht auf Drummonds Vorschlag zum Signallichte auf Leuchttürmen, später zu Nebelbildern und endlich in der medizinischen Diagnostik benutzt, bis noch bessere und bequemere Methoden zur Erzeugung intensiven Lichtes aufgefunden wurden. Die Drummondsche Methode ist übrigens bald durch Anwendung besserer Glühsubstanzen vorteilhaft abgeändert worden; an Stelle der Kreide trat ein aus vorsichtig gebranntem weifsen Marmor gesägter Stift, welcher nur den Nachteil besitzt, nicht luftbeständig zu sein, sondern an der feuchten Atmosphäre zu gelöschtem Kalk zu zerfallen. Auf den Vorschlag von Caron nahm man dann Magnesiastifte, welche durch Pressen gebrannter Magnesia in Stahlformen hergestellt werden. Eine bessere Lichtausbeute gaben ferner die Zirkonerdestifte, welche durch Befeuchten gebrannter Zirkonerde mit borsäurehaltigem Wasser, Pressen und Ausglühen erhalten werden. Über die neuesten Methoden zur Erzeugung von Intensivglühkörpern vergleiche den Abschnitt „Auerlicht“ unter Thor.

Kalklicht, Magnesialicht, Zirkonlicht.

Die Verwendung des Knallgasgebläses zum Schmelzen strengflüssiger Substanzen wird durch nebenstehende Fig. 48 illustrirt. Ein nach dem Princip von Maugham konstruirter Brenner sendet hier die Knallgasflamme senkrecht nach abwärts gerichtet in den Schmelzraum, der einfach aus zwei Stücken gebrannten Kalkes besteht, nämlich aus dem ausgehöhlten Bett *B*

und dem darauf passenden Gewölbe *AA*. Bei *D* ist ein Ausgufs ausgefeilt für den Fall, dafs man die geschmolzene Substanz — es handelt sich namentlich um das Schmelzen der Platinmetalle — schliefslich in eine Form giefsen will. Die Verwendung der Knallgasflamme ist freilich dadurch eine ziemlich beschränkte, dafs sehr viele Körper bei hoher Temperatur durch Wasserstoffgas oder durch Wasserdampf zersetzt werden; auch erreicht das Knallgasgebläse bei weitem nicht die Temperatur des elektrischen Ofens. Aus Gründen, welche auf S. 135 erörtert werden sollen, erreicht die Temperatur des Knallgasofens nur etwa 2000°, bleibt also auch hinter derjenigen des Hochofens zurück.

Fig. 48.



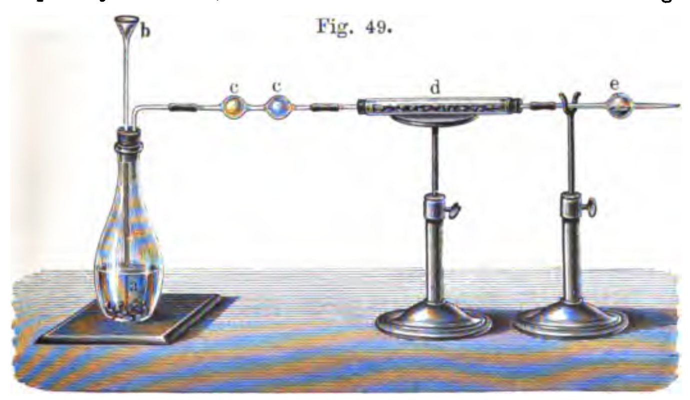
Schmelzofen für Knallgas.

Reduktion von Kupferoxyd durch Wasserstoff.

Die kräftig reduzirenden Wirkungen des Wasserstoffs lassen sich am besten dadurch zeigen, dafs man über Metalloxyde, die erhitzt werden, Wasserstoffgas leitet, entweder im Roseschen Tiegel mit durchlochtem Deckel oder im Kugelrohr (Fig. 49).

Ein Wasserstoffentwickelungsapparat *a* ist mit einer Trichterröhre *b*, mit der Chlorcalciumröhre *c* und diese mit einer Kugelröhre *d*, in welcher sich Kupferoxyd befindet, luftdicht verbunden. Man läfst das in *c* getrocknete Wasserstoffgas durch die Kugelröhre strömen und erhitzt das Kupferoxyd. Es wird alsbald reduzirt und nimmt die bekannte rote Farbe des Kupfers an.

Fig. 49.



Reduktion von Kupferoxyd mit Wasserstoff.

Bereitung des Wasserstoffgases im Grofsen.

Durch Glühen von Calciumhydroxyd mit Kohle wird Calciumoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff gebildet:

$$2\,Ca(OH)_2 + C = 2\,CaO + CO_2 + 2\,H_2.$$

Durch Wasserdampf kann der gebildete Aetzkalk wieder in Kalkhydrat zurückverwandelt werden.

Wasser, H_2O.

Molekulargewicht H_2O = 17,88. Schmelzpunkt 0°. Siedepunkt 100°. Specifisches Gewicht des Eisens von 0° 0,9167; des Wassers von 0° 0,999 87; des Wasserdampfes von 0° (hypothetisch) 0,000 804, alle diese Zahlen bezogen auf Wasser von 4° = 1. Auf Luft = 1 bezogen, sind die Dichten von Eis von 0°: 708,9, von Wasser von 0°: 773,2, von Wasserdampf von 0°: (hypothetisch) 0,6218. Auf Wasserstoff = 1 bezogen, hat Eis von 0° das specifische Gewicht 10 190, Wasser von 0° 11 110 und Wasserdampf von 0° (hypothetisch) 8,94. Absolutes Gewicht: 1 Liter Wasserdampf wiegt bei 0° und 760 mm Druck (hypothetisch) 0,804 g; bei 100° wiegt der Wasserdampf unter Normaldruck 0,590 g. Prozentische Zusammensetzung des Wassers: Sauerstoff 88,81 Prozent, Wasserstoff 11,19 Prozent; Zusammensetzung nach dem Volumen: 1 Vol. O_2 und 2,0024 Vol. H_2.

Vorkommen.

Das Wasser ist auf der Erde sehr verbreitet und zwar in allen drei Aggregatzuständen. In festem Zustande bedeckt es die Polarländer und alle hohen Berggipfel in Gestalt von Schnee, der Firnfelder bildet, und von Eis, welches in Form von Gletschern langsam thalwärts oder meerwärts fliefst. Tropfbar flüssiges Wasser findet sich überall mehr oder weniger tief unter der Erde als Grundwasser, tritt als Quellwasser, Flufswasser, Seewasser an der Erdoberfläche zu Tage und ist in der Gestalt von Wolken, Nebel, Regentropfen in der Luft suspendirt. Die atmosphärischen Niederschläge bringen Wasser auch in fester Form als Schnee, Hagel, Reif; aufserdem ist das Wasser in gasförmiger Gestalt als unsichtbarer Wasserdampf (vergl. S. 25) ein nie fehlender Bestandteil der atmosphärischen Luft. Die Luft ist im Durchschnitt zu $^2/_3$ mit Wasserdampf gesättigt, d. h. sie enthält $^2/_3$ von derjenigen Wassermenge, welche sie zu lösen vermag, und nimmt daher, wenn man sie mit Wasser schüttelt, nur noch halb so viel Wasser auf, als sie bereits enthielt. Ferner ist der Erdboden, soweit er vegetationsfähig ist, meist mit Wasser durchtränkt, und alle tierischen und pflanzlichen Organismen sind mit Wasser imbibirt. Chemisch gebundenes Wasser ist das Krystallwasser und das Hydratwasser der Mineralien.

Bildung.

Das Wasser bildet sich bei der Verbindung des Wasserstoffs und aller wasserstoffhaltigen Körper mit Sauerstoff und ist daher ein Verbrennungsprodukt aller organischen Substanzen, wird auch beim Atmungsprozefs der Tiere gebildet. Es ist zur Wasserbildung nicht nötig, dem Wasserstoff freien Sauerstoff zuzuführen; auch wenn man Wasserstoff über reduzirbare Sauerstoffverbindungen (Metalloxyde) leitet, entsteht Wasser, z. B. aus Eisenoxyd und Wasserstoffgas:

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O.$$

Gewinnung.

Wo das Wasser nicht in genügender Menge oder nicht in guter Beschaffenheit zu Tage tritt, schöpft man Grundwasser aus Brunnen. Falls die Brunnenbohrung undurchlässige Schichten durchschneidet und dann wasserführende Schichten erreicht, steigt mitunter das unter hohem hydrostatischen Druck stehende Grundwasser ohne Anwendung von Pumpen im Bohrloche hoch und tritt direkt springbrunnenartig zu Tage (artesischer Brunnen). In Wüstenregionen gewinnt man das

Artesische Brunnen und Keriz.

Wasser bergmännisch aus den fast alle Wüsten durchschneidenden oder an die Wüste angrenzenden Bergketten. Die Stollen, welche man zu diesem Zwecke in den Berg hineintreibt und in der wasserführenden Schicht in ansteigender Richtung fortführt, heifsen im Orient Keriz; von der Anlage und Pflege solcher Wasserwerke ist die üppige Oasenvegetation und damit die wirtschaftliche Existenz grofser Landstriche wesentlich abhängig.

Darstellung destillirten Wassers.

Das Meerwasser sowie das Wasser der Salzsteppen ist wegen seines salzigen und bittern Geschmackes zum Genufs untauglich und wird daher der Destillation unterworfen. Man erhitzt das Wasser zum Sieden und verdichtet den entweichenden Wasserdampf; so gelingt die Versorgung von Schiffen und selbst von gröfseren Städten (z. B. Baku, Krasnowodsk) mit Süfswasser. Für feinere chemische Zwecke mufs auch das Flufs- und Brunnenwasser der Destillation unterworfen werden, wobei die in solchem Wasser aufgelösten Kalksalze sowie alle andern nichtflüchtigen Körper zurückbleiben. Für technische Zwecke genügt es meist, aus dem „harten" Wasser (S. 134) das Calciumdikarbonat und das Calciumsulfat zu entfernen. Dies geschieht durch Kalkmilch und Soda:

$$CaH_2(CO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O;$$
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4;$$

durch diese Reagentien wird auch die Magnesia (Bittererde) fast vollständig aus dem Wasser abgeschieden, welches nach dem Filtriren nun ein „weiches", zur Kesselspeisung geeignetes Wasser ist. Auch durch einen Zusatz von Borax kann man die genannten Verunreinigungen des Wassers ausfällen und ein zum Waschen geeignetes weiches Wasser gewinnen. Das destillirte Wasser ist noch nicht absolut reines Wasser; wenn auch die im Wasser enthaltenen Salze und überhaupt alle nichtflüchtigen Verunreinigungen bei der Destillation zurückbleiben, so gehen doch Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Sauerstoff und etwas Stickstoff gasförmig mit den Wasserdämpfen über und lösen sich bei der Abkühlung wieder in dem verdichteten Wasser; auch organische Körper gehen mit in das Destillat. Destillirtes Wasser, welches in gröfseren maschinellen Einrichtungen gewonnen ist (Kondenswasser), enthält aufserdem stets mehr oder weniger Maschinenöl beigemengt.

Darstellung chemisch reinen Wassers.

Für genaue Untersuchungen mufs das Wasser daher unter ganz besonderen Vorsichtsmafsregeln destillirt werden. Man setzt zu diesem Zwecke dem Wasser beim Destilliren etwas Kalilauge und übermangansaures Kalium zu und gewinnt so ein von Kohlensäure, von Schwefelwasserstoff und von organischen Substanzen ganz freies Destillat, welchem Spuren von Ammoniak durch nochmalige Destillation mit etwas Schwefelsäure oder Kaliumdisulfat entzogen werden. Übt man dabei die Vorsicht, die ersten, an Gasen reichen Tropfen für sich aufzufangen, so erhält man dann ein recht reines Wasser, welches freilich an der Luft sofort Sauerstoffgas sowie Spuren von Stickstoff

und Kohlensäure aufnimmt. Diese Gase können aber durch Auskochen wieder entfernt werden. Für Kühlröhren, in denen das reine Wasser kondensirt werden soll, eignet sich als Material Zinn, Silber und Platin. Glas ist unzulässig, da es in Wasser löslich ist und dieses daher sofort verunreinigt. Glasflaschen, in denen reines Wasser aufbewahrt werden soll, werden vorher durch strömenden Wasserdampf gereinigt, wodurch das Glas eine in Wasser fast ganz unlösliche kieselsäurereiche Oberflächenschicht erhält. Eine gute Methode zur völligen Reinigung ölfreien destillirten Wassers besteht auch darin, daſs man es teilweise gefrieren läſst, den die Verunreinigungen enthaltenden flüssig gebliebenen Teil abgieſst und mit dem durch Auftauen der Eiskrystalle erhaltenen reineren Wasser dasselbe Verfahren mehrmals wiederholt.

Eigenschaften des Wassers.

Das Wasser bildet oberhalb 0° und unterhalb 100° eine farblose [1]), geruchlose und geschmacklose Flüssigkeit, die unter 760 mm Druck bei 100° siedet. Auf einem Berge von 1000 m Höhe siedet das Wasser schon bei etwa 98°; auf dem Montblanc bei einem mittleren Luftdruck von 423,7 mm bei 84,4°. Dies liegt daran, daſs die Tension oder Dampfspannung des Wassers bei 84,4° gerade 423,7 mm beträgt, also zwar nicht in der Ebene, wohl aber in Montblanc-Höhe bereits den Luftdruck zu überwinden vermag. Schlieſsen wir dagegen das Wasser in einen Dampfkessel ein, so siedet es, je nach dem in der Dampfmaschine zu überwindenden Druck, erst bei höheren Temperaturen als bei 100°. Beträgt z. B. der Druck 5 Atmosphären, d. h. ist er fünfmal so groſs als der gewöhnliche Atmosphärendruck (also = 3800 mm Quecksilber, oder 4 Atmosphären Überdruck), so ist die Temperatur des Wassers 152°. Der Druck, den ein solcher Dampf auf einen beweglichen Kolben ausübt, läſst sich nun aus dem Gewichte der ent-

Dampfdruck des Wassers für Temperaturen von — 20° bis + 200°, in Millimetern Quecksilber.

Temperatur	Tension	Temperatur	Tension
— 20°	0,9 mm	+ 70°	233,3 mm
— 10°	2,1 „	+ 90°	525,4 „
± 0°	4,6 „	+ 100°	760,0 „
+ 10°	9,1 „	+ 105°	906,4 „
+ 15°	12,7 „	+ 110°	1075,4 „
+ 20°	17,4 „	+ 115°	1269,4 „
+ 25°	23,5 „	+ 120°	1491,3 „
+ 30°	31,5 „	+ 150°	3581 „
+ 50°	92,0 „	+ 200°	11689 „

[1]) In dicken Schichten hat das Wasser eine blaue Farbe, welche bei Anwesenheit geringer Spuren von Eisenhydroxyd oder von organischen Substanzen in Grün übergeht. Wasser, welches erheblichere Mengen solcher Stoffe enthält, erscheint in groſsen Massen betrachtet braun.

sprechenden Quecksilbersäule leicht berechnen. Für Dampf von 5 Atmosphären (also bei 152°) und einen Cylinder vom Querschnitt 100 qcm beträgt er z. B. 517 kg. Für andere Temperaturen lassen sich die entsprechenden Zahlen leicht aus vorstehender Tabelle berechnen; eine genauere Tabelle über die Tension des Wasserdampfes bei 0 bis 25° gaben wir schon auf S. 67.

Die folgende ähnliche Tabelle ist nach Atmosphärendrucken geordnet.

Temperaturen des Wassers bei einem Drucke von 1 bis 20 Atmosphären.

Druck in Atmosphären	Temperatur	Druck in Atmosphären	Temperatur
1	100,0°	4	144,0°
1½	111,7°	6	159,2°
2	120,6°	8	170,8°
2½	127,8°	10	180,3°
3	133,9°	20	213,0°

In ähnlicher Weise steigen die Drucke beim weiteren Erhitzen, bis die kritische Temperatur oder die absolute Siedetemperatur (S. 24) erreicht wird, welche nach Dewar für Wasser bei 370° liegt; dabei steigt der Druck auf 196 Atmosphären (kritischer Druck).

Erhitzt man frei strömenden, unter einfachem Atmosphärendruck stehenden Dampf auf höhere Temperaturen, so erhält man trockenen oder überhitzten Wasserdampf. Der überhitzte Wasserdampf hat die Eigentümlichkeit, sich beim Austritt in die Luft nicht sofort zu sichtbaren grauen Wolken zu kondensiren, weil er sich infolge seiner hohen Temperatur erst in der Luft verteilt und dann klar auflöst. Daher ist ein solcher Dampfstrahl unsichtbar, übt aber infolge seines hohen Wärmeinhaltes sehr starke Wirkungen aus und wird in Laboratorium und Technik häufig angewendet. Einen zweckmäfsigen Apparat zur Herstellung überhitzten Wasserdampfes im kleinen Mafsstabe zeigt Fig. 50. Dafs der bei *A* dem erhitzten, spiralig gewundenen Kupferrohr entströmende Dampf eine hohe Temperatur (gegen 300°)

Fig. 50.



Überhitzen von Wasserdampf.

besitzt, erkennt man am einfachsten, indem man ein Stück Papier in den Dampfstrahl hineinhält, welches dadurch zum Verkohlen gebracht wird.

Die latente Wärme des Dampfes beträgt 540,4 Kalorien, d. h. um 1 kg Wasser von 100° in 1 kg Dampf von 100° zu verwandeln, bedarf es einer Wärmemenge, welche genügt, um 540,4 kg Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen, oder um etwa 5,4 kg eiskaltes Wasser bis zum Sieden zu erhitzen. Da jede Wärmeeinheit einer Arbeitseinheit von 424 Kilogrammmetern entspricht, so ist ersichtlich, wie grofse Energiemengen in der Dampfmaschine verloren gehen und wie gering dem entprechend notwendigerweise der Nutzeffekt, namentlich bei einer Niederdruckdampfmaschine, sein mufs. Die hohe latente Wärme des Wasserdampfes, die bei der Dampfmaschine diese grofsen Verluste verursacht, wird aber andererseits vielfach zu praktischen Zwecken angewendet. Sollen z. B. 1000 kg Wasser von 20 auf 50° erwärmt werden, wozu 30000 Wärmeeinheiten erforderlich sind, so genügt es, in diese grofse Wassermenge 52 kg Wasserdampf von 100° einzuleiten.

Ausdehnung des flüssigen Wassers.

Erwärmt man einen Liter Wasser von 0° bis 100°, so beträgt das Volumen des heifsen Wassers nach den Bestimmungen von Thiesen, Scheel und Sell 1,043 272 Liter. Die Ausdehnung ist in der Nähe des Gefrierpunktes keine regelmäfsige, das Wasser nimmt vielmehr beim Erwärmen von 0° bis 4° sogar an Volumen ab, erreicht bei dieser Temperatur seine höchste Dichte und dehnt sich erst beim weiteren Erwärmen wieder aus. In der Nähe des Siedepunktes ist die Ausdehnung dagegen gleichmäfsig und läfst sich durch die Formel

$$0{,}043\,272 + 0{,}000\,798\,(t - 100)$$

ausdrücken.

Specifisches Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	Volumen	Specifisches Gewicht	Temperatur	Volumen	Specifisches Gewicht
0°	1,000 22	0,999 87	24°	1,002 71	0,997 30
2°	1,000 03	0,999 97	26°	1,003 21	0,996 80
4°	1,000 00	1,000 00	28°	1,003 74	0,996 27
6°	1,000 03	0,999 97	30°	1,004 33	0,995 69
8°	1,000 12	0,999 88	40°	1,007 73	0,992 33
10°	1,000 27	0,999 73	50°	1,012 05	0,988 09
12°	1,000 47	0,999 53	60°	1,016 98	0,983 30
14°	1,000 71	0,999 29	70°	1,022 55	0,977 95
16°	1,000 02	0,998 98	80°	1,028 85	0,971 96
18°	1,000 39	0,998 61	90°	1,035 66	0,965 57
20°	1,000 79	0,998 21	100°	1,043 15	0,958 63
22°	1,002 22	0,997 78			

Während 1 cbm Wasser bei 0° 999,87 kg, bei 4° 1000,0 kg und bei 100° 958,6 kg wiegt, ist das Gewicht des gleichen Volumens Wasserdampf von 100° bei Normaldruck nur 0,59 kg; der Wasserdampf nimmt also einen fast 1700 mal gröſseren Raum ein als das tropfbar flüssige Wasser. Auch beim Übergange des Wassers in den festen Zustand findet eine erhebliche Ausdehnung statt; während 1 ccm Wasser von 0° 0,999 87 g wiegt, beträgt das Gewicht des gleichen Volumens Eis bei der nämlichen Temperatur nach der Bestimmung von Bunsen nur 0,916 74 g, so daſs also aus etwa 92 ccm Wasser 100 ccm Eis entstehen. Diese bedeutende Ausdehnung beim Gefrieren des Wassers ist von auſserordentlicher Wichtigkeit für viele Naturerscheinungen. Auf ihr beruht nicht nur das Zerspringen wassergefüllter Gefäſse bei Winterkälte, sondern auch ein wesentlicher Teil der Korrosions- und Verwitterungserscheinungen aller Gesteine, da jeder noch so feine Spalt, in den Wasser eindringen kann, sich alljährlich durch die beim Gefrieren des Wassers stattfindende Ausdehnung erweitert. Eine weitere Folge der geschilderten Verhältnisse ist die wichtige Thatsache, dass stehende tiefe Gewässer nicht bis auf den Grund durchfrieren, sondern, nachdem das Wasser bei 4° seine gröſste Dichte erreicht hat, sich nur oberflächlich weiter abkühlen und sich mit einer schützenden Eisdecke überziehen, welche infolge ihres niedrigen specifischen Gewichtes nicht nur auf dem Wasser schwimmt, sondern auch noch erhebliche Lasten zu tragen vermag. Beim Abkühlen auf Temperaturen unter 0° zieht sich das Eis zusammen, und zwar stärker als andere feste Körper: sein linearer Ausdehnungskoefficient beträgt 0,000 037 5. Trotz dieser verhältnismäſsig starken Kontraktion erreicht das Eis aber auch bei niedrigsten Temperaturen nie das specifische Gewicht Eins.

Specifisches Gewicht des Dampfes und des Eises.

Wie der Siedepunkt des Wassers, so ist auch sein Schmelzpunkt vom Drucke abhängig, wenngleich die durch mäſsige Drucke veranlaſsten Schmelzpunktsveränderungen nur sehr geringe sind. Bei einem Drucke von 13 000 Atmosphären schmilzt Eis nach Mousson erst bei — 18°. Die Erscheinungen der Regelation, der Gletscherbildung und Gletscherbewegung sind Folgen dieser Veränderlichkeit des Schmelzpunktes des Eises, welche auch das Gleiten auf dem Eise (Schlitten- und Schlittschuhfahrt) ermöglicht. Der Erstarrungspunkt des Wassers fällt mit dem Schmelzpunkte des Eises nur dann zusammen, wenn man durch lebhafte Bewegung des abgekühlten Wassers eine Unterkühlung verhindert. Wenn man dagegen durch Auskochen von Luft befreites reines Wasser sehr allmählich abkühlt und dabei der vollkommensten Ruhe überläſst, so kann man seine Temperatur bis auf etwa 20° unter Null erniedrigen, ohne daſs es gefriert. Die geringste Erschütterung bewirkt dann aber augenblicklich Eisbildung, wobei durch die Krystallisationswärme die Temperatur des entstehenden Eis- und Wassergemisches sofort auf 0° steigt. Da die latente Wärme oder Krystallisationswärme des Wassers 79 Kalorien beträgt, so besteht der

Der Schmelzpunkt des Eises sinkt mit steigendem Drucke.

nun erhaltene Krystallbrei kaum zu einem Viertel aus Eis, zu reichlich drei Vierteln aber aus Wasser von 0⁰.

Die Eiskrystalle gehören dem hexagonalen System an.

Das Wasser krystallisirt im hexagonalen System, aber gut ausgebildete Krystalle sind schwer zu erhalten. Bereits an den unvollkommensten Krystallgerippen, wie sie uns in den Schneeflocken vorliegen (siehe Figur 51 und 52), fällt jedoch die stete Wiederkehr der Winkel von 60⁰ und von 120⁰ sofort in das Auge.

Das Wasser ist ein allgemeines Auflösungsmittel.

Das Wasser ist ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für die verschiedensten starren Körper. Die Mengen der Körper, die sich auflösen, sind abhängig von der Temperatur, bei der die Auflösung stattfindet. In der Wärme löst sich in der Regel mehr auf als in der Kälte. Eine Lösung, die in der Wärme **gesättigt** ist, d. h. bei dieser Temperatur nichts weiter mehr aufzunehmen vermag, setzt dann beim

Fig. 51.



Fig. 52.



Schneekrystalle.

Erkalten einen Teil des gelösten Körpers wieder ab, da sie in der erniedrigten Temperatur nicht die ganze Masse mehr aufgelöst erhalten kann, und heifst dann eine **kalt gesättigte** Lösung.

Übersättigte Lösungen.

Mitunter gelingt es, eine in der Wärme gesättigte Lösung abzukühlen, ohne dafs eine Ausscheidung stattfindet. Die Flüssigkeit befindet sich dann in dem labilen Zustande einer **übersättigten Lösung**. Beim Schütteln, Reiben mit einem Glasstabe oder Impfen mit einem Krystall des gelösten Körpers scheidet sich aus einer solchen übersättigten Lösung plötzlich eine grofse Menge fester Substanz ab, wobei nicht selten erhebliche Wärmemengen frei werden.

Zerfliefsliche und verwitternde Substanzen.

Manche Substanzen sind in Wasser so löslich, dafs sie sogar der Luft den Wasserdampf entziehen, um sich darin aufzulösen. Solche Substanzen **zerfliefsen** an der Luft. Andere, meist gut krystallisirende Körper dagegen, die Wasser enthalten, geben dieses, wenn die

Luft nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist, an letztere ab und zerfallen dabei zu Pulver. Solche Stoffe nennt man verwitternde.

Auch Gase sind in Wasser löslich; sie werden vom Wasser absorbirt. Die Löslichkeit der Gase ist aber nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Drucke abhängig. Die Löslichkeit eines Gases in Wasser ist um so bedeutender, je niedriger die Temperatur des Wassers, und je gröfser der von dem nicht absorbirten Gase auf die Lösung ausgeübte Druck ist.

Verunreinigungen des auf der Erde vorkommenden tropfbarflüssigen Wassers.

Das auf der Erde vorkommende Wasser, als Quell-, Flufs- und Grundwasser, ist kein reines, sondern enthält mehr oder weniger feste Substanzen und aufserdem eine Luftart, die wir später unter dem Namen Kohlendioxyd näher kennen lernen werden, aufgelöst. Aufserdem enthält es auch noch eine gewisse Menge atmosphärischer Luft. Diese fremden Substanzen nimmt es aus den Erdschichten auf, durch die es sickert, über welche es strömt, oder über welchen es sich sammelt, indem es dieselben als sehr allgemeines Lösungsmittel mehr oder weniger auflöst. Die im Wasser aufgelösten fremden Stoffe sind zum Teil anorganische Salze, zum Teil organische Stoffe. Ein gröfserer Gehalt an gewissen Salzen, namentlich Calciumsalzen, macht das Wasser hart. Besonders reich an aufgelösten Salzen ist das Meerwasser, und diesen verdankt dasselbe auch seinen salzig-bitteren Geschmack.

Luftgehalt desselben.

Temperatur der Quellen.

Thermen.

Die Temperatur des gewöhnlichen Quell- und Flufswassers ist unter einerlei Klima eine ziemlich gleichmäfsige, doch giebt es auch sogenannte heifse Quellen oder Thermen, deren Temperatur + 70 bis + 90° und mehr beträgt (Karlsbader, Aachener Quellen, Geysir auf Island).

Mineralwasser.

Mineralwässer sind Quellwässer, denen man wegen ihrer Temperatur, oder gewisser in ihnen enthaltener Stoffe wegen, heilkräftige Wirkungen zuschreibt. Je nach ihrem vorherrschenden Gehalte an gewissen Stoffen erhalten die Mineralquellen verschiedene Namen, wie Schwefelquellen, Solen, Säuerlinge, Eisenquellen u. s. w.

Von der Thatsache, dafs gewöhnliches Wasser kein reines ist, sondern fremde Stoffe aufgelöst enthält, kann man sich sehr leicht überzeugen, indem man in einer Platinschale Wasser verdunstet. Es bleibt nach dem Verdunsten des Wassers ein mehr oder minder beträchtlicher Rückstand. Solche Rückstände werden in der Technik häufig als Kesselstein lästig, während reines Wasser sich ohne den geringsten Rückstand verflüchtigt. Bis zur zweiten Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts war freilich die Ansicht herrschend, dafs auch destillirtes Wasser beim Verdunsten einen erdigen Rückstand hinterlasse und dafs sich Wasser, wenn auch nur sehr allmählich, durch Kochen in Erde verwandeln lasse. Erst Scheele bewies klar, dafs dieser „erdige Rückstand“ nichts anderes als ein „*liquor silicum*“, d. h. Wasserglas war, entstanden durch Lösung des Glasgefäfses im Wasser. Natürlich wird beim längeren Kochen von Wasser in einem

Glasgefässe das Gefäfs um so viel leichter, als das Gewicht des „erdigen Rückstandes" beträgt.

Härte des Wassers.

Für den praktischen Gebrauch unterscheidet man hartes und weiches Wasser. Jedes reine Wasser ist weich, d. h. es erzeugt beim Waschen ein weiches Gefühl auf der Haut und wird bei Kochhitze von Körnerfrüchten, Hülsenfrüchten und anderen Pflanzenteilen so leicht aufgenommen, dafs die harten Früchte dabei stark anschwellen und weich werden. In geringerem Grade besitzt diese Eigenschaften ein Wasser, welches Kalksalze gelöst enthält; ein solches Wasser wird daran erkannt, dafs es auf Zusatz von wenig Seifenlösung nicht sofort eine schäumende Flüssigkeit bildet, sondern dafs erhebliche Mengen von Seife zunächst in Form eines unlöslichen Gerinnsels (fettsaurer Kalk) niedergeschlagen werden und erst auf weiteren Seifenzusatz Schäumen eintritt. Die Reinigung solches harten Wassers, welches an sich sowohl zum Waschen als auch zur Speisung von Dampfkesseln untauglich ist, ist bereits auf Seite 127 beschrieben worden.

Regen- und Schneewasser.

Das Regenwasser und das Schneewasser ist zwar ein sehr weiches, kalkfreies, aber deswegen doch noch nicht ganz reines Wasser. Regenwasser führt viele in der Luft in Spuren enthaltene Substanzen entweder gelöst oder als Staub mit herab und enthält immer kleine Mengen von Ammoniumnitrit.

Feuchte Leiter.

Wässerige Lösungen zeigen häufig Eigenschaften, welche weder dem reinen Wasser noch der gelösten Substanz zukommen. Namentlich beobachtet man bei vielen Lösungen die Fähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten. Da diejenigen Substanzen, welche die gröfste Leitfähigkeit für Elektricität aufweisen, nämlich die Metalle, aus einatomigen Molekülen bestehen, so liegt es nahe, auch in diesen wässerigen Lösungen (feuchten Leitern) freie Atome oder Ionen anzunehmen, welche sich je nach ihrer Natur mit positiver oder negativer Elektricität beladen und durch ihre Wanderung nach den Polen (Elektroden) den Transport der Elektricität vermitteln (S. 38).

Leitfähigkeit des Wassers.

Absolut reines Wasser leitet den elektrischen Strom nicht, aber schon aufserordentlich geringe Beimengungen ändern diese Eigenschaft in auffallend starkem Grade. Man hat daher in der Bestimmung des Leitvermögens eine ausgezeichnete Methode, um die Reinheit eines Wassers zu prüfen, da der aufserordentlich hohe Widerstand, den das Wasser dem galvanischen Strome entgegenstellt, durch die minimalsten Verunreinigungen bereits bedeutend abnimmt. Das so leitend gemachte Wasser wird durch den elektrischen Strom zersetzt, an der Kathode scheidet sich Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff ab.

Zersetzung des Wassers durch Hitze.

Überhitzter Wasserdampf (S. 129) ist bei sehr hohen Temperaturen nicht beständig, sondern zerfällt in seine Elemente. Dieser Zerfall, oder, wie man sich in solchen Fällen ausdrückt, die Dissociation des Wassers, beginnt ungefähr bei Silberschmelzhitze (954°) bemerkbar zu werden, ist bei 1100 bis 1200° kräftig und wird nach Deville voll-

ständig, wenn man die Temperatur über 2500° steigert. Dieser Umstand ist sehr wichtig für die chemischen Vorgänge in der Knallgasflamme. Die Umsetzung zwischen Wasserstoffgas und Sauerstoffgas ist eine **umkehrbare Reaktion**, neben der Zersetzung des Wasserstoffmoleküls und des Sauerstoffmoleküls, die durch die Gleichung

Wesen umkehrbarer Prozesse.

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

geschildert wird, findet auch eine Zersetzung des durch Vereinigung der Wasserstoff- und Sauerstoffatome gebildeten Wassers statt, wobei sich die freiwerdenden Atome wieder zu Wasserstoffgasmolekülen und Sauerstoffgasmolekülen vereinigen:

$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2.$$

Da die Tendenz zu der letzteren Umsetzung mit steigender Temperatur immer zunimmt, so kann die Temperatur der Knallgasflamme einen bestimmten Wert nicht übersteigen und ihr pyrometrischer Effekt bleibt daher ein relativ niedriger, wenn man die Temperaturen des Hochofens oder gar des elektrischen Ofens zur Vergleichung heranzieht.

Temperatur der Knallgasflamme.

Wäre die Umsetzung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff keine umkehrbare Reaktion, so müfste nach der Verbrennungswärme des Wasserstoffs (S. 109) und der specifischen Wärme des Wasserdampfes (letztere beträgt 0,36 für konstantes Volumen und 0,475 für konstanten Druck) die Temperatur der Knallgasflamme etwa 10000° betragen; zieht man dagegen die eben erörterten Verhältnisse in Betracht, so sieht man sofort ein, dafs sie in Wirklichkeit 2500° niemals wird erreichen können. Von verschiedenen Beobachtern sind über die Temperatur der Knallgasflamme recht verschiedene Angaben gemacht worden, die aber dieser Folgerung keineswegs widersprechen, sondern alle unter 2400° bleiben; als Mittel wird man 2000° annehmen dürfen.

Bildung von Knallgas aus überhitztem Wasserdampf.

Da der bei Weifsglut dissociirte Wasserdampf sich bei Gelbglut oder Rotglut sofort wieder rückbildet, so läfst sich die Dissociation ohne weiteres nur durch die Volumzunahme des überhitzten Dampfes zeigen. Ist die Dissociation vollständig, so entstehen aus 2 Litern Wasserdampf 3 Liter Knallgas, die anomale Ausdehnung ist also eine sehr erhebliche. Da Wasserstoffgas durch Thonröhren und durch Platinröhren viel schneller diffundirt als Sauerstoffgas, so läfst sich das aus überhitztem Wasserdampf entstandene Gasgemisch auch auf mechanischem Wege trennen, ehe die Wiedervereinigung stattfindet. Noch einfacher läfst sich Knallgas aus Wasser erhalten, indem man eine kleine Kugel geschmolzenen Platins in das Wasser fallen läfst. Die weifsglühende Metallkugel umgiebt sich dann mit einer heifsen Gashülle und das durch Dissociation entstandene Knallgas kühlt sich im Wasser zu schnell ab, als dafs es sofort wieder verbrennen könnte; man kann daher das an einem erbsengrofsen Platintropfen entwickelte Knallgas direkt in einem im Wasser umgestülpten Reagirröhrchen auffangen. Dieser von Grove angegebene Versuch ist in mancher Hinsicht wichtig für die Technik; er illustrirt die Thatsache,

dafs sich z. B. weifsglühende Eisenmassen nicht in kaltes Wasser eingiefsen lassen, ohne dafs gewaltige und verheerende Explosionen eintreten.

Chemische Zersetzungen des Wassers.

Aufser durch den elektrischen Strom und durch hohe Temperatur wird das Wasser auch durch Metalle zersetzt, welche sich seines Sauerstoffs bemächtigen (S. 43, 106). Umgekehrt verbindet sich das Fluorgas, wenn man es in Wasser einleitet, sofort mit dem Wasserstoff zu Flufssäure, indem Sauerstoff (und Ozon) frei wird (S. 100).

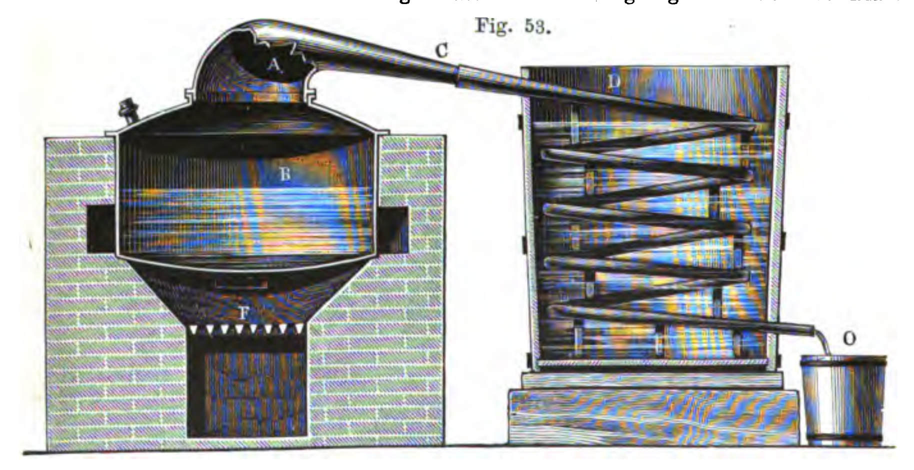
Chemische Technik und Experimente.

Destillation des Wassers im Grofsen.

Die Darstellung reinen Wassers durch Destillation im Grofsen wird mittels verschiedener Apparate bewerkstelligt, von denen Figur 53 eine der älteren Konstruktionen versinnlicht.

Das Destillationsgefäfs ist eine grofse kupferne Blase *B*, welche in einen aus Backsteinen aufgemauerten Ofen eingefügt ist. An die Blase

Fig. 53.



Destillation von Wasser.

schliefst sich der sogenannte Helm *A* an, der bei *C* an das kupferne Kühlrohr *D* anschliefst. Letzteres ist in Schlangenwindungen durch eine mit kaltem Wasser gefüllte Kühltonne geführt. Die durch das Schlangenrohr streichenden Dämpfe werden daselbst abgekühlt, verdichtet, und fliefsen aus der Mündung als destillirtes Wasser in das darunter gestellte Gefäfs *O*. Destillirblase, Helm und Schlangenrohr müssen inwendig gut verzinnt sein.

Eine vollkommenere Ausnutzung des Heizmaterials wird durch die Anwendung von Röhrenkesseln erzielt. Diese Dampfkessel werden für einen Druck von 5 bis 15 Atmosphären konstruirt und das Wasser dem entsprechend darin auf Temperaturen von etwa 150 bis 200° erhitzt. Für Laboratorien, in welchen gespannter Dampf nicht zur Verfügung steht, oder in denen der Dampfkessel nicht alle Tage geheizt wird, empfiehlt sich der von E. und H. Erdmann konstruirte, in nebenstehender Fig. 54 abgebildete Dampfkessel für Gasfeuerung, mit welchem man selbst bei Speisung mit ganz kaltem Wasser innerhalb 15 Minuten Dampf von 1 bis 2 Atmosphären Überdruck erhält, der für präparative Zwecke weiterer Reinigung nicht bedarf.

Die in der Laboratoriumspraxis vielfach verwendeten **Wasserbäder** dienen namentlich dazu, Flüssigkeiten, welche nichtflüchtige Stoffe aufgelöst

Wasserbäder.

Fig. 55.



Wasserbad.

Fig. 54.



Dampfkessel für Gasfeuerung. (Höhe ohne Brenner und Schornstein $^3/_4$ *m, Durchmesser im Lichten 300 mm, aufsen etwa 400 mm.)* P *Speisepumpe,* M *Manometer,* V *Sicherheitsventil,* H H *Dampfausströmungshähne,* G *Gasbrenner,* E *Einströmungsöffnung für Gas.*

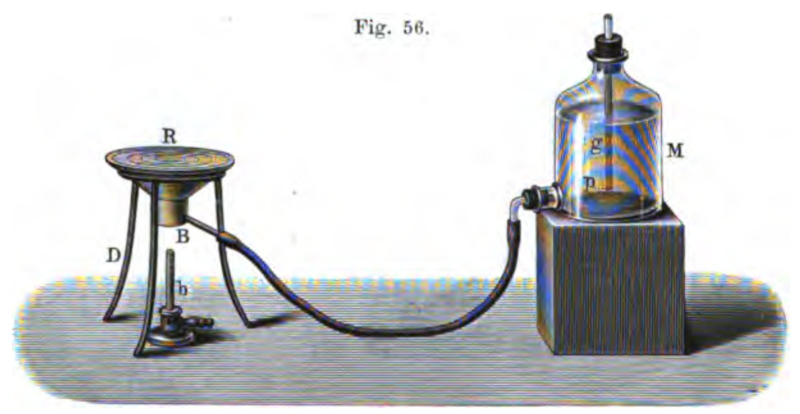
enthalten, abzudampfen, und dadurch nach Verdampfung des Wassers die gelöst gewesenen Stoffe in starrer Form wieder zu gewinnen. Sind diese Stoffe derart, dafs sie sich bei einer 100° übersteigenden Temperatur zersetzen, so darf das Abdampfen nicht über freiem Feuer vorgenommen werden, bei welchem die Temperatur leicht höher steigt; auch können auf diese Weise, indem dabei die Flüssigkeit in lebhaftes Kochen kommt, durch Spritzen Verluste entstehen, die namentlich bei quantitativen Analysen aufs Sorgfältigste zu vermeiden sind. In diesen Fällen benutzt man zum Abdampfen die Wasserbäder.

In neuerer Zeit hat man Wasserbäder konstruirt, welche sich dadurch auszeichnen, dafs sie selbst mit einem sehr kleinen Brenner in zwei bis drei Minuten zum Sieden kommen, mit minimalem Gasverbrauch arbeiten und eines Nachfüllens von Wasser nicht bedürfen, da sie sich selbstthätig ständig bis zu einem bestimmten Niveau mit Wasser gefüllt erhalten. Figur 56 (a. f. S.) zeigt die zweckmäfsigste Einrichtung eines solchen konstanten Wasserbades. Das kleine cylindrische Bassin *B* wird durch die **Mariotte**sche Flasche *M* ständig mit destillirtem Wasser versorgt. Durch Verschieben des Glasrohres *g* läfst sich der Apparat leicht so reguliren, dafs nur der wenige Kubikcentimeter fassende

Konstante Wasserbäder.

Teil *B* stets mit Wasser gefüllt ist, da nach den Gesetzen des hydrostatischen Druckes der Wasserstand in *B* sich stets in demselben Niveau mit

Fig. 56.



Konstantes Wasserbad mit Mariottescher Flasche.

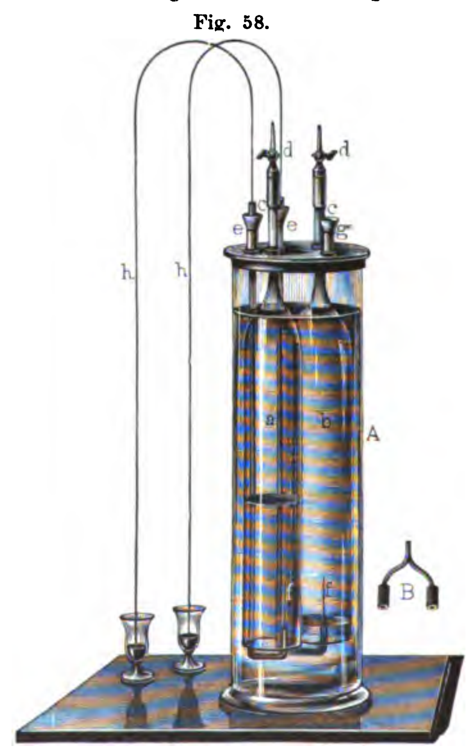
dem Endpunkte *p* des Glasrohres *g* befinden mufs. Das kleine cylindrische Bassin *B* ist aber nur der unterste Teil eines gröfseren, konisch geformten Wasser- oder richtiger Dampfbades aus Kupfer, welches auf dem eisernen Dreifufs *D* ruht und mit den Porzellanringen *R* zugedeckt werden kann. Ein sehr kleiner Bunsenbrenner (Reischauers mikrochemischer Brenner) *b* dient zur Erhitzung. Durch eine

Fig. 57.



Einfacher Apparat zur elektrolytischen Wasserzersetzung.

Fig. 58.



Wasserzersetzung im Buffschen Apparate.

einzige gröfsere Mariottesche Flasche kann natürlich eine beliebig grofse Anzahl von Wasserbädern mit destillirtem Wasser versorgt werden.

Die elektrolytische Zersetzung des Wassers zeigt der von Buff angegebene Apparat, Figur 58. Der Glascylinder *A* ist mittels einer übergreifenden Metallfassung geschlossen, in der sich fünf Öffnungen befinden. Durch die Öffnungen *cc* gehen die Hälse der sich stark verjüngenden Glasglocken *ab*, die durch die Hähne *dd* geschlossen werden. Durch die Mündungen *ee* sind Glasröhren eingesetzt, die die Poldrähte *hh* aufnehmen, welche in die Platindrähte *ff* endigen. Der untere, gebogene Teil dieser Glasröhren enthält etwas Quecksilber. Durch die Öffnung *g* wird das zu zersetzende, mit Schwefelsäure stark angesäuerte Wasser eingefüllt. Wird der Strom geschlossen, so entwickelt sich an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff, und zwar beträgt das Volumen des Wasserstoffs das Doppelte von dem des Sauerstoffs. Durch Öffnen der Hähne *dd* kann man die Gase austreten lassen und ihre Eigenschaften prüfen. Will man darauf verzichten, so genügt die durch Figur 57 erläuterte Anordnung.

Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2.

Synonyma: Hydrogenium peroxydatum; Wasserstoffperoxyd; Eau oxygénée (franz.); Peroxidated hydrogen (engl.); Перекись Водорода *(perekis wodoroda, russ.).*

Molekulargewicht H_2O_2 = 33,76. Siedepunkt 69° bei 26 mm Druck. Specif. Gewicht 1,50 (auf Wasser = 1 bezogen). Prozentische Zusammensetzung: 94,08 Proz. Sauerstoff, 5,92 Proz. Wasserstoff.

Vorkommen und Bildung.

Wasserstoffsuperoxyd findet sich in sehr geringer Menge in der atmosphärischen Luft nach Gewittern und starken Schneefällen und entsteht bei vielen in Gegenwart von Wasser stattfindenden Oxydationsprozessen. Regen und Schnee scheinen nur selten frei von Wasserstoffsuperoxyd zu sein, sie enthalten davon 0,04 bis 1 mg im Liter. Der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd in Regenwasser ist um so gröfser, je gröfser die Tropfen sind; Platzregen pflegt verhältnismäfsig am meisten Wasserstoffsuperoxyd zu enthalten. Nach Wurster soll sich Wasserstoffsuperoxyd ganz allgemein bei der Lebensthätigkeit des pflanzlichen und tierischen Protoplasmas bilden, indessen kann dies noch nicht als sicher bewiesen betrachtet werden. Wasserstoffsuperoxyd entsteht in kleinen Mengen bei der Verbrennung von Wasserstoff, von Kohlenwasserstoffen, von Kohlenoxyd und von Cyan, namentlich wenn die Verbrennungsprodukte sofort mit kaltem Wasser in Berührung gebracht werden; bei der langsamen Oxydation von Palladiumwasserstoff, von Phosphor sowie von vielen Amalgamen. Da Ozon bei Gegenwart von Wasser leicht in Wasserstoffsuperoxyd übergeht (S. 99), so läfst sich das Wasserstoffsuperoxyd natürlich überall da nachweisen, wo bei Gegenwart von Wasser zur Bildung von Ozon Gelegenheit gegeben wird, also z. B. wenn Terpene mit Wasser und Luft in Berührung gebracht werden.

Darstellung.

Durch Eintragen von Natriumsuperoxyd in eiskalte verdünnte Mineralsäuren erhält man Wasserstoffsuperoxyd z. B. nach der Gleichung

$$2\,NaO + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O_2,$$

aber das so gebildete Superoxyd ist schwer von gleichzeitig entstandenem Natriumsalz zu trennen. Zur Darstellung einer reinen wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd trägt man Baryumsuperoxyd oder besser Baryumsuperoxydhydrat unter äufserer Kühlung mit Eis in kalte verdünnte Schwefelsäure oder in Wasser ein, durch welches ein Strom von Kohlendioxyd hindurchgeht. Die Umsetzung erfolgt nach den Gleichungen

$$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4,$$
$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = H_2O_2 + BaCO_3.$$

Eine nach diesem Verfahren dargestellte, etwa 3 prozentige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd ist das käufliche technische Produkt. Auch eine 10 prozentige Wasserstoffsuperoxydlösung ist neuerdings im Handel. Um daraus reines Wasserstoffsuperoxyd darzustellen, konzentrirt man die Lösung, welche frei von alkalischen Substanzen sein mufs und keine Spur von Schwermetallverbindungen oder von suspendirten festen Partikelchen enthalten darf, durch Abdampfen auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von höchstens 75° auf etwa 50 Proz. und destillirt sie dann im luftverdünnten Raume bei einem Druck von 10 bis 70 mm, wobei zuerst fast nur Wasser, dann reines Wasserstoffsuperoxyd übergeht.

Ist die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds unrein, so mufs man sie mit Äther extrahiren, welcher das Superoxyd leicht aufnimmt. Die ätherische Lösung wird dann im Vakuum sorgfältig von Äther befreit, bevor man den Rückstand destillirt. Erhitzt man die ätherische Lösung des Wasserstoffsuperoxyds, so treten leicht Explosionen ein.

Eigenschaften.

Reines Wasserstoffsuperoxyd ist eine dickflüssige, klare, farblose Flüssigkeit, welche nach Spring das specifische Gewicht 1,4996 besitzt und unter einem Drucke von 26 mm bei 69° siedet. In dicken Schichten erscheint das Wasserstoffsuperoxyd blau, und zwar stärker blau als das Wasser, ebenso wie das Ozon eine intensivere Farbe hat als der Sauerstoff. Das reine Wasserstoffsuperoxyd läfst sich einige Zeit aufbewahren, zersetzt sich aber dann nach der Gleichung

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2.$$

Reines Wasserstoffsuperoxyd ist explosiv und leicht zersetzlich.

Diese Zersetzung tritt besonders rasch, mitunter unter heftiger Explosion ein, wenn das Wasserstoffsuperoxyd nicht ganz rein ist, durch fein verteilte feste Substanzen, durch Erschütterungen oder gar durch unvorsichtiges Erhitzen zur Sauerstoffentwickelung veranlafst wird. Da das Wasserstoffsuperoxyd organische Substanzen mit der gröfsten Heftigkeit, häufig unter Entflammung oxydirt, so ist auch der in der Luft stets enthaltene Staub für das Präparat bereits verhängnisvoll. Schliefst man es dagegen von der Luft völlig ab, indem man es in luftdicht verschlossene Flaschen bringt, so entwickelt sich durch das bei der Zersetzung des Hyperoxyds gebildete Sauerstoffgas ein sehr starker Druck, der heftige Explosionen veranlassen kann.

Die technische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd enthält etwa 3 Proz.

Aus allen diesen Gründen lassen sich die Eigenschaften des reinen, wasserfreien Wasserstoffsuperoxyds nur unter Innehaltung aufsergewöhnlicher Vorsichtsmafsregeln studiren. Viel genauer sind die Eigenschaften der Wasserstoffsuperoxydlösungen bekannt, welche im Grofsen dargestellt werden und eine ausgedehnte technische Verwendung finden. Eine 3 prozentige Lösung ist fast so dünnflüssig wie Wasser, unter-

scheidet sich aber vom Wasser sofort durch ihren eigentümlichen, charakteristischen Geschmack. Sie ist monatelang, ja bei vorsichtiger Zubereitung selbst jahrelang unverändert haltbar; enthält sie aber, was bei technischen Produkten nicht selten der Fall ist, Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde oder Kieselsäure, so fällt auch die verdünnte technische Wasserstoffsuperoxydlösung schnell der Zersetzung anheim. Um diese zu verhüten, fällt man die genannten Verunreinigungen durch Zusatz von wenig Barytwasser, filtrirt den Niederschlag ab, säuert mit Schwefelsäure an und filtrirt nochmals vom schwefelsauren Baryum. Die so erhaltene schwach saure Wasserstoffsuperoxydlösung erweist sich in der Praxis haltbarer als eine ganz reine. Denn wenn man reine neutrale Wasserstoffsuperoxydlösungen in Glasgefäſsen aufbewahrt, so nehmen sie bald aus dem Glase Alkali auf, unter dessen Einwirkung sie sich dann zersetzen.

Das Wasserstoffsuperoxyd ist ein kräftiges Oxydationsmittel, welches ähnlich wie das Ozon Pflanzenfarben bleicht und aus Jodkaliumlösung freies Jod abscheidet; das bei dem Ozon bereits besprochene Jodkaliumstärkepapier wird auch durch Wasserstoffsuperoxyd gebläut.

Arsen und arsenige Säure oxydirt das Wasserstoffsuperoxyd zu Arsensäure, schweflige Säure zu Schwefelsäure, Baryum-, Calcium- und Strontiumoxyd zu den betreffenden Superoxyden, Bleioxyd unter geeigneten Bedingungen zu Bleisuperoxyd.

Zersetzung durch Berührung mit Metallen und Oxyden.

Wird das Wasserstoffsuperoxyd mit fein zerteiltem Platin, Gold, Silber, Osmium, oder mit Mangansuperoxyd in Berührung gebracht, so entwickelt sich unter Aufbrausen Sauerstoff, es wird Wärme frei, und gewöhnliches Wasser bleibt zurück, ohne daſs die oben genannten Körper dabei irgend eine Veränderung erleiden. Fügt man dem Mangansuperoxyde aber eine Säure zu, so entläſst es auch die Hälfte seines Sauerstoffs gasförmig und geht als Manganoxydulsalz in Lösung.

Bringt man mit Wasserstoffsuperoxyd gewisse leicht reducirbare Metalloxyde zusammen, wie Silberoxyd, Goldoxyd, Platinoxyd, so wird das Wasserstoffsuperoxyd in gewöhnliches Wasser und entweichenden Sauerstoff zersetzt; mit dem letzteren entweicht aber auch der Sauerstoff dieser Oxyde, und es bleiben die entsprechenden Metalle zurück. Auch diese Zersetzung erfolgt zuweilen unter Explosion, Wärme- und Lichtentwickelung. Auch manche organische Substanzen, wie Blut oder der Faserstoff des Blutes, bewirken eine rasche Zersetzung des Superoxydes. Fügt man zu dem Wasserstoffsuperoxyde, wenn es sich durch Erwärmen, oder durch Kontakt mit metallischem Silber in lebhafter Zersetzung befindet, einige Tropfen Schwefelsäure, so hört die Gasentwickelung sogleich auf, beginnt aber wieder, wenn man die Säure mit einer Basis sättigt. — So wie die oben genannten Substanzen, bewirken noch viele andere eine Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes,

Wasserstoffsuperoxyd kann auch reduzirend wirken.

und werden gleichzeitig dadurch zersetzt. So wird Übermangansäure dadurch zu Mangandioxyd und bei Anwesenheit von Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxydul reduzirt; Chromsäure zu Chromoxyd; Bleisuperoxyd zu Bleioxyd; unterchlorigsaures Natrium setzt sich, wie wir bereits wissen (S. 80), mit Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, freies Sauerstoffgas und Chlornatrium um. Das Wasserstoffsuperoxyd kann also auch sehr energische Reduktionswirkungen hervorbringen.

Nachweis.

Zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds können alle geschilderten Oxydationswirkungen dienen, wobei zu bemerken ist, dafs diese Wirkungen häufig noch energischer und plötzlicher eintreten, wenn durch kleine Mengen eines Reduktionsmittels die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds eingeleitet wird. So widersteht z. B. eine blaue Indigolösung (indigsulfosaures Natrium) einige Zeit der oxydirenden Wirkung verdünnten Wasserstoffsuperoxyds; sofortige Oxydation und Entfärbung der blauen Lösung tritt aber ein, sobald man einen Tropfen Eisenvitriollösung hinzufügt. Ein specifisches Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd ist Chromsäure, welche damit eine intensiv blaue, in Äther leicht lösliche Verbindung liefert. Man säuert die zu untersuchende Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, überschichtet sie im Reagirrohre mit etwas Äther und giebt, unter Vermeidung eines Überschusses, einen Tropfen verdünnte Kaliumdichromatlösung hinzu. Beim Umschütteln färbt sich der Äther intensiv blau; die blaue Verbindung ist aber recht unbeständig.

Quantitative Bestimmung.

Die Ermittelung der in einer Lösung enthaltenen Menge von Wasserstoffsuperoxyd ist eine um so wichtigere Aufgabe, als alle Wasserstoffsuperoxydlösungen beim längeren Aufbewahren ihren Gehalt, oder, wie man sich technisch ausdrückt, ihren Titer ständig verändern. Zu diesem Zwecke versetzt man eine abgemessene Menge der Lösung mit Schwefelsäure und tropft Kaliumpermanganatlösung hinzu. Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung

$$5 H_2O_2 + 2 KMnO_4 + 3 H_2SO_4 = 5 O_2 + K_2SO_4 + 2 MnSO_4 + 8 H_2O;$$

aus der Menge der verbrauchten Permanganatlösung, oder auch aus dem Volumen des entwickelten Sauerstoffgases läfst sich die Menge des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds berechnen.

Anwendungen des Wasserstoffsuperoxyds.

Die Verwendungen des Wasserstoffsuperoxyds in der Technik sind sehr mannigfache. Die gröfsten Mengen werden zum Bleichen zarter Gewebe und sonstiger organischer, namentlich tierischer Stoffe verbraucht, welche die Behandlung mit anderen Bleichmitteln nicht aushalten würden; so zum Bleichen der Tussahseide, der Straufsenfedern, des Elfenbeins; auch zum Bleichen von Haaren und zum Blondfärben lebenden dunkeln Haares. In der Kosmetik dient es ferner zum Bleichen des gebräunten oder unreinen Teints. Auch zur Erzeugung von Oxydationsfarben auf Pelzwerk (Ursol) und auf lebendem Haar (Aureol) wird das Wasserstoffsuperoxyd verwendet, weil es dasjenige Oxydationsmittel ist, welches diese tierischen Gewebe am wenigsten angreift. Der Umstand, dafs das Wasserstoffsuperoxyd nach Abgabe seines Sauerstoffs einfach in Wasser übergeht und nicht wie andere Oxydationsmittel die zu oxydirenden Lösungen in unwillkommener Weise mit fremden Stoffen verunreinigt, macht es zu einem beliebten Reagens in der analytischen Chemie. Im Laboratorium wird es zur

Darstellung von Sauerstoff (S. 91), sowie als depolarisirendes Mittel in galvanischen Elementen angewandt; die Mediziner benutzen es als Antisepticum, die Photographen, um Reste von Natriumthiosulfat aus ihren Platten zu entfernen. In der Textilindustrie schätzt man an dem Wasserstoffsuperoxyd nicht nur seine bleichenden Eigenschaften, sondern zieht auch Nutzen aus dem Umstande, dafs Reste von Hypochloriten und von Sulfiten, welche den Textilfasern sehr hartnäckig anhaften, durch Wasserstoffsuperoxyd sofort zerstört werden.

Historisches. Der französische Chemiker Thénard (1774 bis 1857) entdeckte 1818 das Wasserstoffsuperoxyd bei Einwirkung von Salzsäure auf Baryumsuperoxyd.

Stickstoff, N_2.

Synonyma: Mephitische Luft; phlogistisirte Luft; Stickgas; Nitrogenium; Azotum; Azote (franz. und engl.); Азотъ *(Asōt, russ.).*

Zeichen N (französisch Az). Atomgewicht N = 13,93. Molekulargewicht N_2 = 27,86. Dichte des Stickgases (auf Luft als Einheit bezogen) 0,967. Specifisches Gewicht des Stickgases (auf Wasserstoff als Einheit bezogen) 13,90, des verflüssigten Stickstoffs bei — 194° (Wasser = 1) 0,885. Absolutes Gewicht: 1 Liter Stickgas wiegt unter den Normalbedingungen 1,2507 g. Drei- und fünfwertig.

Vorkommen. Das Hauptvorkommen des Stickstoffs im freien Zustande ist dasjenige in der atmosphärischen Luft, die zu $^4/_5$ ihres Volumens aus Stickstoff besteht. In gebundenem Zustande findet er sich in kleiner Menge in den meisten Urgesteinen [1]), im Stahl und im Meteoreisen. Er ist ferner ein integrirender Bestandteil aller zur Fortpflanzung oder zur Lokomotion dienenden pflanzlichen und tierischen Stoffe, namentlich der Zoosporen, Samen, Keime; des Blutes, der Muskeln, der Nerven; überhaupt ein ständiger Bestandteil des lebenden Protoplasmas. Dieser gebundene Stickstoff geht beim Zerfall der organischen Stoffe entweder in Salpetersäure oder in Ammoniak über; Ammoniaksalze und Nitrate finden sich daher im Boden und auch in Sedimentärgesteinen sehr verbreitet vor. In dem Carnallit von Stafsfurt z. B. findet sich Ammoniak in kleiner Menge; grofse Mengen fossilen tierischen Stickstoffs sind in den Guanolagern, namentlich an der Küste von Chile und Peru, sowie in den Chilisalpeterlagern aufgespeichert.

Bildung. Stickstoff entwickelt sich bei einigen im Erdinneren vor sich gehenden Zersetzungsprozessen anscheinend aus den im Urgestein enthaltenen Nitriden, und wird daher von manchen Quellen, Fumarolen und Vulkanen exhalirt, aber in nicht sehr grofser Menge und nie in ganz reinem Zustande. Auch bei der Fäulnis und Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen wird nie aller Stickstoff in Form

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896, 29, 1710

von Ammoniaksalzen und Nitraten aufgespeichert, sondern ein Teil entweicht als Gas. Speciell unter dem Einflusse gewisser Mikroorganismen (salpeterzerstörende Bakterien) gehen oft grofse Mengen des im Stallmist vorhandenen gebundenen Stickstoffs zum Schaden des Landwirtes als freier Stickstoff in die Luft.

Stickstoff entsteht ferner, wenn wir der atmosphärischen Luft ihren Sauerstoff entziehen, was z. B. durch brennenden Phosphor oder durch glühendes Kupfer geschehen kann:

$$P_4 + 5\,O_2 = 2\,P_2O_5;$$
$$2\,Cu + O_2 = 2\,CuO.$$

Bereits in der Kälte vermag eine salzsaure Lösung von Chromchlorür der Luft ihren Sauerstoff zu entziehen:

$$4\,CrCl_2 + 4\,HCl + O_2 = 4\,CrCl_3 + 2\,H_2O.$$

Ähnlich wirkt eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure.

Einige derartige Oxydationen werden in der Technik im grofsen Mafsstabe ausgeführt, wobei der Stickstoff in Massen als nutzloses Nebenprodukt entweicht; so z. B. bei der hüttenmännischen Darstellung der Bleiglätte und bei dem Treibherdprozefs:

$$2\,Pb + O_2 = 2\,PbO$$

und bei der Braunsteinregenerirung nach dem Weldonverfahren:

$$2\,Mn(OH)_2 + O_2 = 2\,MnO_2 + 2\,H_2O.$$

Darstellung reinen Stickstoffs.

Nach allen diesen Methoden gelingt es aber nicht, aus der Luft reines Stickgas zu gewinnen. Wenn man auch alle sonstigen Beimengungen sorgfältig entfernt hat, so bleibt doch der Luftstickstoff immer noch mit etwa 1 Proz. Argon verunreinigt, und dieses läfst sich nicht beseitigen, da ein Absorptionsmittel für Argongas nicht bekannt ist. Man erkennt diese Verunreinigung daran, dafs der Luftstickstoff ein zu hohes specifisches Gewicht zeigt; 1 Liter argonhaltiger Luftstickstoff wiegt 1,2572 g, also $6^1/_2$ mg mehr als reiner Stickstoff. Zur Darstellung reinen Stickgases ist man daher auf chemische Methoden angewiesen. Entweder geht man von einer Wasserstoffverbindung des Stickstoffs aus, der man ihren Wasserstoff durch Oxydationsmittel entzieht, oder von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, welche man der Reduktion unterwirft. So kann man Stickgas bei der nötigen Vorsicht (siehe S. 151) durch Einleiten von Chlorgas in überschüssiges wässeriges Ammoniak darstellen, wobei als Nebenprodukt Salmiak auftritt:

$$8\,NH_3 + 3\,Cl_2 = 6\,NH_4Cl + N_2.$$

Noch einfacher gewinnt man das Gas durch Erwärmen einer konzentrirten Auflösung von Ammoniumnitrit, wobei dieses Salz glatt in Wasser und Stickgas zerfällt:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2\,H_2O.$$

Statt des Ammoniumnitrits, welches seiner Zersetzlichkeit wegen nicht vorrätig gehalten werden kann, wendet man der Bequemlichkeit halber

eine Mischung gleicher Moleküle Natriumnitrit und Chlorammonium an. Auch einige organische (d. h. kohlenstoffhaltige) Stickstoffverbindungen eignen sich aufserordentlich zur Gewinnung von Stickgas. Neben Kohlendioxyd, von dem es leicht zu trennen ist, entsteht das Gas z. B. bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Harnstoff:

$$CO(NH_2)_2 + 2\,HNO_2 = CO_2 + 2\,N_2 + 3\,H_2O.$$

Auf andere organische Basen wirkt die salpetrige Säure nicht sofort unter Stickgasentwickelung ein, sondern es entstehen zunächst stickstoffreiche Körper, welche als Diazoverbindungen bezeichnet werden und die Eigentümlichkeit besitzen, beim Erwärmen ihren gesamten Stickstoff in Gasform abzugeben. Einige dieser Diazoverbindungen, wie z. B. die Diazobenzolsulfosäure und Diazonaphtalinsulfosäure, sind leicht darzustellen und haltbar genug, um als bequemes Material zur Gewinnung von Stickgas zu dienen.

Ursprung der Namen Stickstoff, Azote, Azo-, Diazo- und Nitroverbindungen.

Die Eigenschaft des Stickgases, die Atmung nicht zu unterhalten, ist die Veranlassung gewesen, diesem Grundstoff den deutschen Namen Stickstoff, lateinisch *azotum*, französisch *azote* (vom griechischen ζωτικός, *zotikos*, das Leben erhalten mit vorgesetztem α privativum) zu erteilen. Derselbe Stamm kehrt bei den Namen Azoverbindungen und Diazoverbindungen wieder, mit denen organische Substanzen belegt werden, welche je zwei Stickstoffatome in ihrem Molekül enthalten. Eine andere Gruppe von Stickstoffverbindungen, welche sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf organische Stoffe bilden, bezeichnet man als Nitroverbindungen, um anzudeuten, dafs sie Abkömmlinge der Salpetersäure sind. Infolge einer eigentümlichen Verwirrung der Begriffe ist nämlich im Mittelalter das Wort Nitrum, welches im Altertume Alkali bedeutet und ursprünglich mit Natron identisch ist, für den Salpeter angewendet und auch auf die Säure des Salpeters (*acidum nitricum*) übertragen worden, die gar kein Alkali mehr enthält. Dadurch findet auch der Name Nitrogenium (von *nitrum* und γεννάω, *gennao*, ich erzeuge), der nach dem Vorschlage von Chaptal (1756 bis 1832) ebenfalls für Stickstoff gebraucht wird, seine Erklärung.

Nitrogenium.

Physikalische Eigenschaften.

Der Stickstoff ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas, welches sich durch sein Aussehen von der atmosphärischen Luft ebenso wenig unterscheiden läfst, wie der Sauerstoff und der Wasserstoff. Als der Hauptbestandteil der atmosphärischen Luft ist er dieser auch in seinen physikalischen Eigenschaften ziemlich ähnlich. Er ist nur ein wenig leichter als die Luft und besitzt eine etwas gröfsere Strahlenbrechung. In Wasser ist das Stickgas nur sehr wenig löslich: 1 Liter Wasser löst bei 10° 16,1 ccm, in Alkohol ist es etwas leichter löslich als in Wasser.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Stickstoff ein permanentes Gas, seine kritische Temperatur liegt 146° unter Null; bei dieser Temperatur verflüssigt er sich bei einem Drucke von 35 Atmosphären

zu einer farblosen Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei — 194° siedet, also 10° niedriger als der Sauerstoff, aber 49° höher als der Wasserstoff. Wir sehen also, dafs das leichteste dieser drei Gase den niedrigsten Siedepunkt, das schwerste den höchsten Siedepunkt besitzt. Das specifische Gewicht des flüssigen Stickstoffs ist, ebenso wie dasjenige des flüssigen Sauerstoffs, in sehr hohem Grade von der Temperatur, aber nur in geringem Grade von dem Druck abhängig; bei — 194° beträgt es 0,885 (bezogen auf Wasser = 1).

Stickstoff läfst sich auch in festem Zustande erhalten.

Im Gegensatz zum Sauerstoff krystallisirt der verflüssigte Stickstoff leicht, wenn man ihn in einen luftverdünnten Raum bringt und dadurch die dieser Flüssigkeit unter gewöhnlichem Luftdruck eigene Temperatur von — 194° um weitere 20° erniedrigt. Der Schmelzpunkt des festen Stickstoffs liegt bei — 214°. Bei 4 mm Druck siedet aber der Stickstoff schon bei etwa — 225°, also in festem Zustande. Wir haben hier den festen Stickstoff im Vakuum unter ähnlichen Verhältnissen vor uns, wie wir sie z. B. beim Phosphorpentachlorid, auch beim Kampfer und beim Jod unter nur wenig erniedrigtem Atmosphärendruck beobachten können: erhitzen wir diese Körper, so verwandeln sie sich in Dampf, ohne vorher zu schmelzen, weil ihr Siedepunkt niedriger liegt als ihr Schmelzpunkt [1]).

Chemische Eigenschaften.

In chemischer Hinsicht ist das Stickgas dadurch ausgezeichnet, dafs es nur sehr schwer in Reaktion zu bringen ist. Sauerstoff und Wasserstoff sind ja, wie wir gesehen haben, bei gewöhnlicher Temperatur auch sehr indifferente Substanzen, so weit sie sich nicht im Entstehungszustande oder im metallischen Zustande, sondern im zweiatomigen Gaszustande befinden. Während aber die besprochenen Gase bei Glühhitze sehr reaktionsfähig werden, sind im Stickgase die beiden das Molekül bildenden Atome so fest mit einander verknüpft, dafs auch bei erhöhter Temperatur nur wenige Substanzen im stande sind, das Stickstoffmolekül zu sprengen. Zu diesen wenigen Substanzen gehört das Lithium, welches, im Stickgase erhitzt, brennt, d. h. sich unter Licht- und Wärmeentwickelung mit dem Stickstoff zu einer chemischen Verbindung vereinigt. Solche Verbindungen, welche aus erhitzten Metallen mit Stickstoff entstehen, nennt man Nitride. Aufser dem Lithium absorbirt auch das Magnesium bei Glühhitze lebhaft Stickgas unter Bildung eines Magnesiumnitrids nach der Gleichung:

Nitride.

$$3\,Mg + N_2 = Mg_3N_2.$$

Auch das Bor und das Silicium verbindet sich in der Hitze mit Stickstoff.

Indifferenz des Stickgases.

Damit ist aber die Zahl derjenigen Stoffe, welche durch einfache Be-

[1]) Erhitzen wir dagegen Kampfer oder Jod in einem geschlossenen Rohre und erhöhen also den Siedepunkt durch vermehrten Druck, so sehen wir beide Substanzen in den flüssigen Zustand übergehen. Öffnen wir nach erfolgtem Schmelzen das Rohr und erniedrigen den Druck, so erstarren sie wieder unter lebhaftem Sieden.

rührung das Stickgas in Stickstoffverbindungen überzuführen vermögen, ziemlich erschöpft. Die vielen Substanzen, welche wir als brennbar bezeichnen, weil sie, an der Luft erhitzt, in lebhafter, sich spontan fortpflanzender Flammenreaktion verändern, verbinden sich dabei, wie wir gesehen haben (S. 85 bis 87), lediglich mit dem Sauerstoff, der kaum ein Viertel der Luft ausmacht; der Hauptbestandteil der atmosphärischen Luft, der Stickstoff, bleibt bei allen diesen Verbrennungserscheinungen gänzlich unverändert. Tauchen wir daher eine brennende Kerze, brennenden Schwefel oder brennenden Phosphor in ein mit Stickstoff gefülltes Gefäfs, so erlischt die Flamme sofort. Da die Atmung auf Vorgängen beruht, welche den Verbrennungserscheinungen durchaus analog sind, so vermag das indifferente Stickgas auch nicht die Atmung zu unterhalten; Tiere, die in einen mit Stickstoff gefüllten Raum gebracht werden, ersticken darin. Der Tod dieser Tiere tritt lediglich durch Mangel an Sauerstoff ein, indem das blaue venöse Blut in der mit Stickgas angefüllten Lunge keine Gelegenheit findet, sich in sauerstoffhaltiges rotes arterielles Blut umzuwandeln. Die Tiere gehen nicht etwa an irgend welchen schädlichen Wirkungen des Stickgases zu Grunde, sondern lediglich durch den Mangel an dem zur Atmung notwendigen und durch keine andere Luftart ersetzbaren Sauerstoffgase.

Stickstoff vermag die Atmung nicht zu unterhalten.

Chemische Unterschiede des Stickstoffs von den anderen Hauptgasen.

Wie sich der Stickstoff vom Sauerstoff dadurch charakteristisch unterscheidet, dafs er Atmung und Verbrennung nicht unterhält, so kann er auch mit Wasserstoff nicht verwechselt werden, sobald man seine chemischen Eigenschaften prüft: Wasserstoff ist brennbar und giebt mit Sauerstoff ein explosives Gasgemisch, Stickgas vereinigt sich auch bei Weifsglühhitze nicht mit Sauerstoffgas.

Man würde nun aber vollkommen fehlgreifen, wenn man aus den geschilderten Thatsachen den Schlufs ziehen wollte, dafs es überhaupt nur sehr wenige Stickstoffverbindungen giebt und dem Stickstoff z. B. die Fähigkeit absprechen wollte, Sauerstoffverbindungen und Wasserstoffverbindungen zu liefern, weil er im Gaszustande sich dem Sauerstoffgas und dem Wasserstoffgas gegenüber indifferent zeigt. Wir haben es vielmehr wesentlich der grofsen Energie, mit der die beiden Stickstoffatome zu einem Stickgasmolekül verbunden sind, zuzuschreiben, wenn dieser Körper sich als ein in so hohem Grade inertes Gas erweist. Lockern wir die Bindung der beiden Stickstoffatome durch die Einwirkung der elektrischen Entladung, so wird das Gas sofort reaktionsfähig und vermag sich mit beigemengtem Wasserstoffgas zu Ammoniak, mit beigemengtem Sauerstoffgas zu einem Trioxyd (salpetriger Säure) und zu einem Pentoxyd zu vereinigen. Ähnliche Vorgänge vollziehen sich bei den elektrischen Gewitterentladungen in der Atmosphäre, wo zwar kein freier Wasserstoff, aber Wasserdampf, Stickstoff und Sauerstoff mit einander in Berührung sind, und führen zur Bildung von Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat.

Gebundener und freier Stickstoff.

Ist das Stickgasmolekül erst einmal gesprengt, das Stickstoffatom mit anderen Atomen in Bindung getreten, so zeigt es in diesen keine Spur von jener Trägheit, welche man beim Stickgas beobachtet. Im Gegenteil, Stickstoffverbindungen sind allen chemischen Veränderungen: der Oxydation, der Reduktion, der Kondensation zu gröfseren und dem Zerfall in kleinere Moleküle meist aufserordentlich leicht zugänglich, und mit diesen Eigenschaften hängt es zusammen, dafs der **gebundene** Stickstoff eine überaus wichtige Rolle im Pflanzen- und Tierkörper spielt. Das Tier vermag, wie wir gesehen haben, bei der Atmung wohl den Sauerstoff, aber nicht den Stickstoff der Luft für seinen Stoffwechsel nutzbar zu machen; der ganze Stickstoffbedarf des Tierkörpers wird aus dem in den Pflanzen, namentlich in den Keimen und Samen aufgespeicherten Vorrat an gebundenem Stickstoff gedeckt. Die Pflanze nimmt dagegen wieder den tierischen Stickstoff auf, welcher im Dünger dem Acker zugeführt wird, so dafs der gebundene Stickstoff in der organischen Welt einen ständigen Kreislauf durchmacht. Ursprünglich entstammt der ganze Schatz an gebundenem Stickstoff zum weitaus gröfsten Teile jedenfalls dem bei der Verwitterung der Felsarten auftretenden Ammoniak (siehe unten).

Rückgang des gebundenen Stickstoffs in Stickgas.

Der Vorrat an gebundenem Stickstoff erleidet aber, wie wir bereits gesehen haben (S. 143), ständig auf der ganzen Erdoberfläche eine erhebliche Verminderung durch den Zerfall von Stickstoffverbindungen unter Bildung von Stickgas. Stände diesen grofsen und ständigen Verlusten lediglich die Neubildung von Ammoniak durch weitergehende Verwitterung der Gesteine gegenüber, so müfsten wir bei dem geringen Gehalt der Felsarten an gebundenem Stickstoff befürchten, dafs das Quantum vorhandener Stickstoffverbindungen sich rasch vermindere, was den Untergang pflanzlichen und tierischen Lebens bedeuten würde. Auch die oben erwähnte Bildung von Stickstoffverbindungen bei Gewitterentladungen ist ihrer Menge nach zu gering, als dafs sie den angedeuteten Prozefs wesentlich aufhalten könnte.

Von höchster Bedeutung für die Chemie des Stickstoffs war daher die Entdeckung **Hellriegels**, dafs wir in den Leguminosen Pflanzen besitzen, welche, in Symbiose mit gewissen Wurzelbakterien, das vermögen, wozu wir in unseren Laboratorien nicht im stande sind, das **Stickstoffmolekül bei gewöhnlicher Temperatur** und ohne gewaltige Elektricitätsentladungen zu **sprengen** und die so frei werdenden Stickstoffatome in organische **Stickstoffverbindungen überzuführen**. Diese Thatsache ist von gröfster Bedeutung für den Haushalt der Natur und ermöglicht dem Landwirt eine wohlfeile Stickstoffanreicherung in armen Böden und Gewinnung gebundenen Stickstoffs direkt aus dem Stickstoff der Atmosphäre. Da die auf den Wurzeln der Leguminosen gedeihenden und sich den Wirtpflanzen durch Assimilirung von Luftstickstoff nützlich erweisenden Bakterien nicht überall

verbreitet sind, so züchtet man sie und bringt die Kolonieen unter dem Namen Nitragin in den Handel. Mit diesem Nitragin impft man den Samen der Leguminosen oder besser das bestellte Feld.

Geschichtliches.

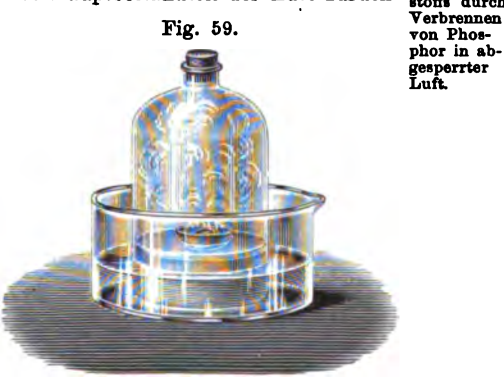
Geschichtliches. Rutherford kann insofern als der Entdecker des Stickstoffs angesehen werden, als er zuerst 1772 zeigte, dafs durch den Atmungsprozefs die Luft in der Weise verdorben werde, dafs eine eigentümliche, unatembare und das Verbrennen nicht unterhaltende Luftart zurückbleibe. Gleichzeitig fand Priestley, dafs glühende Kohlen, in einer durch Wasser abgesperrten Glasglocke brennend, $^1/_5$ der Luft in „fixe Luft“ (Kohlendioxyd) verwandeln, welche durch Kalkwasser absorbirt werden kann, während die rückständige Luft weder Verbrennung noch Atmung unterhält. Rutherford nannte den Stickstoff mephitische Luft, Priestley aber phlogistisirte Luft. In seiner Abhandlung über „Luft und Feuer“ konnte Scheele 1777 auf Grund seiner Analysen den Satz aufstellen, dafs die Luft zwei verschiedene Gase (Sauerstoff und Stickstoff) enthalte. Cavendish wies dann nach, dafs der Stickstoff, wie er zurückbleibt, wenn man aus kohlensäurefreier trockener Luft den Sauerstoff entfernt, im wesentlichen ein einheitliches, sich von der Luft durch ein etwas niedrigeres specifisches Gewicht unterscheidendes Gas ist.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Stickstoffs durch Verbrennen von Phosphor in abgesperrter Luft.

Um zu zeigen, dafs nach Hinwegnahme des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft Stickstoff als der andere Hauptbestandteil der Luft zurückbleibt, bringt man $^1/_2$ g Phosphor in ein Porzellanschälchen, läfst dieses auf Wasser schwimmen, zündet den Phosphor an und stürzt sofort über die Flamme eine Glasglocke von 5 Liter Inhalt derart, dafs ihr unterer Rand etwa einen Zoll tief in das Wasser taucht (Fig. 59). Der Phosphor verbrennt und entzieht der in der Glocke abgesperrten atmosphärischen Luft ihren Sauerstoff; die gebildete Phosphorsäure löst sich sogleich im Wasser auf. Infolgedessen zeigt sich nach dem Erlöschen des Phosphors das Volumen der in der Glocke abgesperrten Luft um etwa $^1/_5$ vermindert. Die rückständige Luft ist Stickstoff. Dieses Stickstoffgas ist aber nicht ganz rein, denn es enthält aufser 1 Proz. Argon noch geringe Mengen von Kohlensäure, die sich in der atmosphärischen Luft finden, und aufserdem noch etwas Sauerstoff, da der Phosphor schon aufhört zu brennen, bevor noch aller Sauerstoff verschwunden ist.

Fig. 59.



Stickstoff aus Luft durch brennenden Phosphor.

Darstellung des Stickstoffs durch Leiten von Luft über glühendes Kupfer.

Reineren Stickstoff erhält man, indem man von Kohlensäure und Wasserdampf befreite atmosphärische Luft über glühendes metallisches Kupfer leitet (Fig. 60, a. f. S.). Eine schwer schmelzbare, an beiden Enden offene Glasröhre *ef* füllt man mit Kupferdrehspänen, legt sie in einen Verbrennungsofen und verbindet sie bei *f* mit einem Gasleitungsrohre, welches in die Sperrflüssigkeit der pneumatischen Wanne führt. An das Ende *e* fügt man zwei U-förmige Glasröhren *T* und *T'*, von denen die eine mit Stücken von Kalihydrat, die

andere mit Bimsstein gefüllt ist, welcher mit konzentrirter Schwefelsäure getränkt wird. Die eine dieser Glasröhren dient zur Absorption der in der Luft enthaltenen Kohlensäure, die andere zur Absorption des Wasserdampfes.

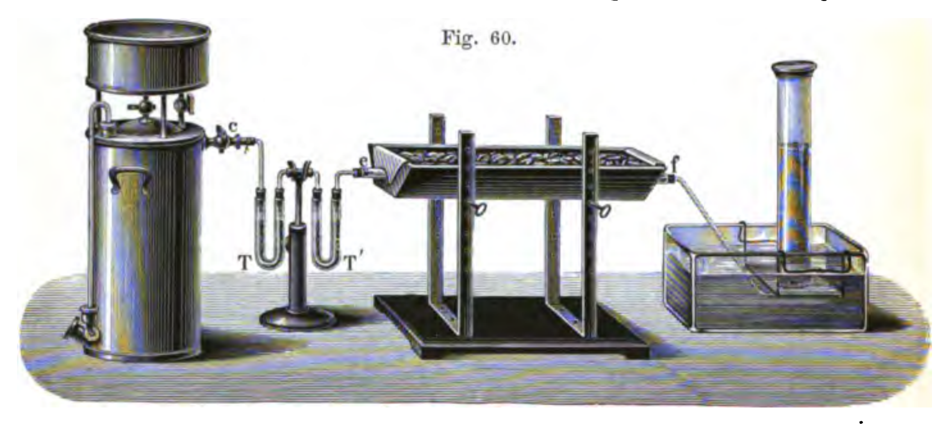


Fig. 60.

Stickstoff aus Luft durch glühendes Kupfer.

Bei *c* ist die mit Kalihydrat gefüllte Röhre mit einem atmosphärische Luft enthaltenden Gasometer verbunden. Man erhitzt nun die Kupferdrehspäne, und läſst aus dem Gasometer langsam Luft treten. Dieselbe streicht über die glühenden Kupferdrehspäne, giebt an diese ihren sämtlichen Sauerstoff ab, indem sich Kupferoxyd bildet, während der Stickstoff durch das Gas-

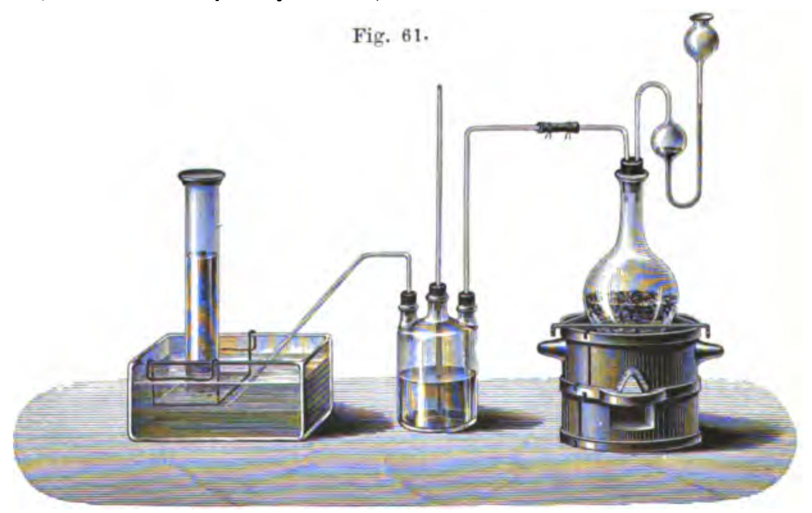


Fig. 61.

Stickgas aus Ammoniak mit Chlor.

leitungsrohr in die Sperrflüssigkeit der pneumatischen Wanne tritt und hier aufgefangen werden kann. Weil der Stickstoff in Wasser sehr wenig löslich ist, so kann er über Wasser aufgefangen werden; will man ihn aber absolut trocken erhalten, so muſs er über Quecksilber aufgesammelt werden.

Stickgas aus Ammoniak mit Chlor.

Reines argonfreies Stickstoffgas erhält man durch Zersetzung von Ammoniak mit Chlorgas (S. 144); die Ausführung dieses Verfahrens verlangt aber besondere Vorsicht. In einem Kolben wird aus Kaliumdichromat und Salzsäure Chlorgas entwickelt und dieses in eine mit konzentrirtem Ammoniak zur Hälfte gefüllte Woulffsche Flasche geleitet (Fig. 61). Das Ammoniak reagirt damit unter Entwickelung einer grofsen Menge von kleinen Gasblasen, zuweilen unter Feuererscheinung. Bei dieser Methode, die ein sehr reines Stickstoffgas liefert, ist jedoch grofse Vorsicht dringend geboten und dahin zu sehen, dafs Ammoniak stets im Überschusse vorhanden ist. Indem nämlich 3 Moleküle Chlor 2 Moleküle Ammoniak zersetzen, werden 6 Moleküle Chlorwasserstoffsäure gebildet, die sich mit 6 weiteren Molekülen des überschüssig vorhandenen Ammoniaks zu Salmiak vereinigen. Ist aber alles vorhandene Ammoniak auf die angegebene Weise zersetzt und es wird in die Flüssigkeit noch länger Chlor eingeleitet, so wirkt dieses auf den Salmiak unter Bildung des höchst explosiven Chlorstickstoffs ein. Man mufs daher dafür sorgen, dafs Ammoniak stets im Überschusse vorhanden ist. Bei Verwendung einer Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. Ammoniakgehalt ist erfahrungsmäfsig die genügende Sicherheit vorhanden, wenn wir auf 250 g Ammoniakflüssigkeit nicht mehr als 25 g Dichromat und 100 g konzentrirte Salzsäure zur Chlorentwickelung verwenden.

Aus diesen Gründen ist das Verfahren zur Darstellung des Stickstoffs durch Erwärmen einer Lösung von Natriumnitrit mit Chlorammonium bei weitem vorzuziehen. Man füllt 70 g festes Nitrit in einen Kolben, übergiefst mit einer lauwarmen konzentrirten Lösung von 53 g Salmiak und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade. Kaliumnitrit darf in diesem Falle statt des Natriumnitrits nicht angewandt werden, da das Kaliumsalz im Handel nicht alkalifrei zu haben ist.

Das Stickstoffgas eignet sich nicht dazu, um in einem Vorlesungsversuche das Ersticken der Tiere darin zu zeigen, denn da der Stickstoff nicht positiv schädlich ist, sondern nur durch den Mangel an Sauerstoff wirkt, so leben die Tiere, in dieses Gas eingesperrt, einige Zeit, und die Prägnanz des Versuches geht durch diesen Umstand verloren.

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und mit Wasserstoff.

Bei der Besprechung des Gesetzes der multiplen Proportionen (S. 55) haben wir bereits darauf hingewiesen, dafs der Stickstoff sich in fünf verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigt. Die Zusammensetzung dieser fünf Verbindungen entspricht folgenden Formeln:

Stickstoffpentoxyd . . . . N_2O_5 ,
Stickstoffdioxyd . . . . NO_2 ,
Stickstoffsesquioxyd . . . . N_2O_3 ,
Stickoxyd . . . . NO ,
Stickoxydul . . . . N_2O .

Von Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff sind drei bekannt, nämlich:

Stickwasserstoffsäure . . . . N_3H ,
Hydrazin . . . . N_2H_4 ,
Ammoniak . . . . NH_3 .

Binäre Verbindungen.

Wenn sich ein Element mit einem andern vereinigt, so nennt man das Produkt eine binäre Verbindung. Würde sich jedes der bekannten vierundsiebenzig Elemente mit jedem andern nur zu einem einzigen Verhältnisse verbinden, so wäre die Zahl der binären Kombinationen 2701. Sie wächst aber, wie leicht ersichtlich, durch die eben erörterten, mit dem Gesetze der multiplen Proportionen zusammenhängenden Verhältnisse auf ein Vielfaches der genannten Zahl. Gleichwohl wäre das Gebiet der Chemie ein dürftiges zu nennen, wenn wir es lediglich mit den 74 Elementen und einigen Tausenden binärer Verbindungen zu thun hätten. Die unbegrenzte Mannigfaltigkeit der stofflichen Erscheinungen in der Natur kommt erst dadurch zu stande, dafs die Atome vieler Elemente im stande sind, mehrere verschiedene andere Atome zu binden und dafs gewisse Elementaratome die Eigentümlichkeit besitzen, sich mit ihresgleichen zu kettenförmigen und ringförmigen Gebilden zu vereinigen. Beide Eigenschaften treten uns zuerst bei dem Stickstoffatome entgegen und bedürfen daher hier einer näheren Besprechung.

Komplexe Verbindungen.

Sowohl die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, als auch diejenigen mit Sauerstoff zeigen in ihrem chemischen Verhalten nicht die mindeste Ähnlichkeit mit dem Stickgase. Ist dieses träge und indifferent, so zeichnen sich jene durch eine hervorragende Reaktionsfähigkeit aus. Unter anderem vereinigen sie sich fast alle schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Erhitzung mit Wasser zu Verbindungen, welche sich zum Teil durch grofse Beständigkeit auszeichnen. So widersteht z. B. die Salpetersäure, HNO_3, welche bei der Vereinigung von Stickstoffpentoxyd mit Wasser unter sehr starker spontaner Wärmeentwickelung entsteht nach der Gleichung:

$$N_2O_5 + H_2O = 2\,HNO_3,$$

der Einwirkung der meisten wasserentziehenden Mittel, kann auch durch Erhitzen nicht unter Wasserabspaltung in Stickstoffpentoxyd zurückverwandelt werden, und ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Hydrazinhydrat, welches sich nach der Gleichung

$$N_2H_4 + H_2O = N_2H_6O$$

ebenfalls unter starker Wärmeentwickelung bildet. Nach dem ganzen chemischen und physikalischen Verhalten sind wir keineswegs berechtigt, die Salpetersäure und ähnliche Verbindungen, wie das früher oft irrtümlich geschah, als eine wässerige Lösung des betreffenden Oxydes, also in diesem Falle des Stickstoffpentoxydes, aufzufassen. Dafs dies unzulässig ist, wird in dem vorliegenden Falle noch besonders deutlich durch den Umstand, dafs die Salpetersäure ($HNO_3 = 62,57$) ein viel kleineres Molekulargewicht besitzt, als das Stickstoffpentoxyd ($N_2O_5 = 107,26$). Jeder einzige physikalische Versuch, bei dem das Molekulargewicht oder die molekulare Geschwindigkeit eine Rolle spielt, widerlegt somit die althergebrachte, aber ganz irrige Meinung, dafs

die Salpetersäure als ein Hydrat, d. h. als eine lose Wasserverbindung des Stickstoffpentoxydes angesehen werden könne.

Die Thatsachen zwingen also unbedingt dazu, die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Wasser auf die Oxyde des Stickstoffs oder auf dessen Wasserstoffverbindungen entstehen, als einer neuen, von den binären Verbindungen wesentlich verschiedenen Körperklasse angehörig zu betrachten. Wenn Stickstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome zu einer Verbindung zusammentreten, so kann man die Frage aufwerfen, ob nicht einem dieser drei verschiedenen Elementaratome vorzugsweise die Kraft zukomme, mehrere andere Atome zu binden. Der Wasserstoff bindet gewöhnlich nur ein anderes Atom, das Sauerstoffatom höchstens deren zwei; aber von dem Stickstoff wissen wir bereits durch die Typentheorie (S. 74), dafs er drei Wasserstoffatome zu binden vermag. Es liegt also am nächsten, anzunehmen, dafs bei den aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindungen das Stickstoffatom dasjenige ist, welches den ganzen Bau des Moleküls wesentlich zusammenhält. Um die zahlreichen hier in Betracht kommenden Verbindungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkte aufzufassen, empfiehlt es sich, von der Erfahrung auszugehen, dafs das Stickstoffatom höchstens fünf einwertige Atome zu binden vermag und dafs an Stelle dieser einwertigen Atome auch Hydroxyl, d. h. die Atomverbindung oder Atomgruppe -OH, treten kann. Verbindet sich ein Stickstoffatom mit 1 bis 5 Hydroxylen, so erhalten wir folgende Formeln:

$$N(OH)_5, \quad N(OH)_4, \quad N(OH)_3, \quad N(OH)_2, \quad N(OH).$$

Von diesen Formen lassen sich alle Oxyde des Stickstoffs durch Wasserabspaltung ableiten nach den Gleichungen:

$$\begin{aligned}
2\,N(OH)_5 &= N_2O_5 + 5\,H_2O, \\
N(OH)_4 &= NO_2 + 2\,H_2O, \\
2\,N(OH)_3 &= N_2O_3 + 3\,H_2O, \\
N(OH)_2 &= NO + H_2O, \\
2\,N(OH) &= N_2O + H_2O.
\end{aligned}$$

Dieser Zerfall der Hydroxylverbindungen des Stickstoffs in Stickoxyde und Wasser findet spontan ohne weiteres bei denjenigen Verbindungen statt, welche eine gerade Anzahl von Hydroxylen enthalten; die Formen $N(OH)_4$ und $N(OH)_2$ sind in der That gar nicht zu erhalten, weil sie bei ihrer Bildung sofort unter Wasserabspaltung in Stickstoffdioxyd NO_2 bezw. Stickoxyd NO übergehen. Anders verhalten sich die übrigen drei Formen; diese spalten Wasser mit Leichtigkeit nur so weit ab, als zwei an dasselbe Stickstoffatom gebundene Hydroxyle mit einander reagiren können, und so entstehen die mehr oder weniger beständigen Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff, welche sauren Charakter besitzen:

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = N(OH)_5 - 2\,H_2O,$$
$$\underset{\text{salpetrige Säure}}{HNO_2} = N(OH)_3 - H_2O,$$
$$\underset{\text{untersalpetrige Säure}^{1)}}{HNO} = N(OH).$$

Nach dieser Art der Entstehung haben wir also in diesen Säuren noch ein Hydroxyl anzunehmen, welches als alleinstehend erhalten geblieben ist, weil sich in demselben Molekül ein zweites Hydroxyl nicht mehr vorfand, mit dem es als Wasser hätte austreten können. Gelingt es, durch energische Wasserentziehung auch diese letzten Hydroxyle noch zu entfernen, so ist dies nicht anders möglich, als indem sich je zwei Moleküle der Säure unter Abspaltung von einem Molekül Wasser vereinigen; so entstehen die Stickoxyde, welche je zwei Atome Stickstoff im Molekül enthalten:

$$2\,HNO_3 = N_2O_5 + H_2O,$$
$$2\,HNO_2 = N_2O_3 + H_2O,$$
$$2\,HNO = N_2O + H_2O.$$

Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich die Konstitution der in Rede stehenden Verbindungen, d. h. die Art und Weise, in welcher die Atome im Molekül mit einander verbunden sind. In der Salpetersäure tritt der Stickstoff fünfwertig auf; entsprechend der Formel

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!\gg\! N{-}OH$$

sind vier von diesen fünf Valenzen durch zwei zweiwertige Sauerstoffatome, die fünfte durch das einwertige Hydroxyl gesättigt. In der salpetrigen Säure

$$O{=}N{-}OH$$

ist das Stickstoffatom dreiwertig; zwei Valenzen sind durch ein zweiwertiges Sauerstoffatom, die letzte wieder durch ein Hydroxyl gesättigt. In dem Stickstoffpentoxyd und dem Stickstofftrioxyd

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!\gg\! N{-}O{-}N \!\ll\!\! \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \quad \text{und} \quad O{=}N{-}O{-}N{=}O$$

sind, wie man aus den Konstitutionsformeln ersieht, die beiden Stickstoffatome nicht direkt mit einander verbunden, sondern mit Hülfe eines zweiwertigen Sauerstoffatomes verkettet. Man gebraucht für ein solches Sauerstoffatom, welches mit Hülfe seiner beiden Valenzen zwei Atomgruppen so zu einem gröfseren Ganzen vereinigt, wie es hier die beiden Salpetersäurereste oder Nitrogruppen NO_2, im Stickstofftrioxyd die beiden Salpetrigsäurereste oder Nitrosogruppen NO zusammenhält, häufig den Ausdruck Brückensauerstoff.

---

[1]) Diese Formel ist zu $H_2N_2O_2$ zu verdoppeln, da der Komplex HNO unbeständig ist und sich sogleich polymerisirt.

Der Stickstoff gehört aber auch, wie schon auf Seite 152 bemerkt wurde, zu denjenigen Grundstoffen, deren Atome sich mit ihresgleichen zu kettenförmigen oder ringförmigen Gebilden zu vereinigen vermögen. Dies kommt bei der sogenannten Untersalpetersäure, bei der untersalpetrigen Säure und dem Stickoxydul, noch deutlicher aber bei den Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs zum Ausdruck. In dem Stickstoffdioxyd

$$O{=}N{=}O$$

müssen wir vierwertigen Stickstoff annehmen. Dies ist aber offenbar für das Stickstoffatom ein sehr ungewöhnlicher Zustand, denn durch einfache Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur vermindert das Stickstoffdioxyd sein Volumen auf die Hälfte, indem es in Stickstofftetroxyd N_2O_4 übergeht:

$$2\,NO_2 = N_2O_4 .$$

In dem Stickstofftetroxyd sind die beiden Stickstoffatome offenbar nicht mehr vierwertig, sondern fünfwertig; die fünfte Valenz, welche im Stickstoffdioxyd ungesättigt war, hat zur Aneinanderlagerung zweier gleichen Moleküle Veranlassung gegeben, und wir haben nun in dem Stickstofftetroxyd einen Körper, in welchem die beiden Stickstoffatome mit einander in direkter Bindung stehen. Freilich ist dies für das Stickstofftetroxyd nicht mit absoluter Sicherheit nachgewiesen; man kann die Polymerisation des Stickstoffdioxyds auch noch in anderer Weise erklären. Aber bei der untersalpetrigen Säure kehren ganz ähnliche Verhältnisse wieder; die Verbindung NOH scheint gar nicht erhältlich zu sein, sondern sich sofort zu polymerisiren. Man findet für das Molekulargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Lösung Werte, welche annähernd auf die doppelte Formel $N_2O_2H_2$ stimmen, und damit steht auch das sonstige Verhalten der untersalpetrigen Säure vollkommen im Einklang. Man nimmt daher allgemein in der untersalpetrigen Säure dreiwertigen Stickstoff an und stellt sich ihre Konstitution so vor, dafs die beiden Stickstoffatome durch zwei Valenzen mit einander, durch die dritte mit je einem Hydroxyl verbunden sind, wie es in der Formel

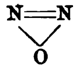
$$HO{-}N{=}N{-}OH$$

zum Ausdruck gelangt.

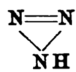
Das Stickoxydul N_2O ist nach dem Typus des Wassers zusammengesetzt, und wir könnten daher darin einwertigen Stickstoff annehmen, entsprechend der Formel:

$$N{-}O{-}N .$$

Da einwertiger Stickstoff aber sonst gar nicht vorkommt, so wäre dies eine sehr ungewöhnliche Konstitution. Berücksichtigen wir ferner, dafs das Stickoxydul sehr leicht durch Wasserabspaltung aus der untersalpetrigen Säure entsteht, so müssen wir es als das Anhydrid der untersalpetrigen Säure auffassen und ihm die Formel



zuerteilen. Damit lernen wir in dem Stickoxydul zum erstenmale einen Körper kennen, welcher eine ringförmige Anordnung der Atome aufweist. Ersetzen wir in dem Stickoxydul das Sauerstoffatom durch die zweiwertige Gruppe =NH, so erhalten wir einen Ring von drei Stickstoffatomen:



Dieser höchst merkwürdige Körper, der erst vor einigen Jahren durch die Untersuchungen von Curtius bekannt geworden ist, besitzt Säureeigen-

schaften und hat den Namen Stickwasserstoffsäure erhalten. Dafs man in dieser Verbindung dreiwertigen Stickstoff annimmt, erscheint genügend begründet, wenn man erwägt, dafs sich der Stickstoff im Ammoniak

$$\begin{array}{c} H-N-H \\ | \\ H \end{array}$$

als dreiwertig erweist, und dafs das Amid $-NH_2$ in sehr vielen organischen Verbindungen als einwertige Atomgruppe aufzutreten pflegt. Als eine Verbindung zweier Amidgruppen mit einander ist das ebenfalls von Curtius entdeckte Hydrazin

$$H_2N-NH_2$$

aufzufassen, welches daher bisweilen auch als Diamid bezeichnet wird.

Wenn wir zum Schlufs noch erwähnen, dafs auch die Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Hydroxyl ersetzt werden können, wobei wir die Reihe

$$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}OH\\H\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}OH\\OH\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

Ammoniak — Hydroxylamin — Dihydroxylamin — Trihydroxylamin

erhalten, von der das Endglied nach erfolgter Wasserabspaltung mit der salpetrigen Säure identisch ist, wie aus der Gleichung

$$N(OH)_3 = HNO_2 + H_2O$$

erhellt, das Dihydroxylamin aber aus den auf Seite 153 bereits erörterten Gründen im freien Zustande nicht beständig ist, so haben wir die Reihe der wichtigsten einfachen Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff und Wasserstoff erschöpft.

Wenn wir nun zur speciellen Beschreibung der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs schreiten, so beginnen wir mit der wichtigsten sauerstoffreichen Verbindung, welche unter der Bezeichnung Salpetersäure oder Scheidewasser seit Jahrhunderten bekannt ist und seit langer Zeit in der Technik eine sehr vielseitige, noch ständig wachsende Verwendung findet.

Salpetersäure, HNO_3.

Synonyma: Scheidewasser, Salpetergeist, Luftsäure, Salpetersäurehydrat (veraltet); acidum nitricum (lat.); acide nitrique (franz.); nitric acid (engl.); Азотная кислота *(asotnaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht $HNO_3 = 62,57$. Specifisches Gewicht 1,56 bei 0°. Schmelzpunkt — 47°. Siedepunkt 86° bei 760 mm Druck. Prozentische Zusammensetzung: 76,13 Proz. Sauerstoff, 22,27 Proz. Stickstoff, 1,60 Proz. Wasserstoff.

Vorkommen.

Die Salpetersäure findet sich bisweilen in freiem Zustande, meist aber als Ammoniumsalz in sehr geringer Menge in der Atmosphäre, im Regenwasser und in vielen Brunnenwässern. In Verbindung mit Natrium, Calcium, Magnesium, Kalium oder Ammonium, also in Gestalt salpetersaurer Salze, ist sie überhaupt sehr verbreitet; diese Salze bilden einen normalen Bestandteil des Humus und gelangen aus dem Boden in das Wasser, welches daher sehr häufig Salpetersäure enthält.

Nur zum geringen Teile entstammt diese Salpetersäure dem atmosphärischen Stickstoff, welcher sich, wie wir auf Seite 147 gesehen haben, unter dem Einfluſs elektrischer Gewitterentladungen mit Wasserstoff und Sauerstoff zu verbinden vermag; zum gröſsten Teile entsteht vielmehr die Salpetersäure durch Oxydation anderer Stickstoffverbindungen, speciell durch Oxydation des im Boden nie fehlenden Ammoniaks. Wo organische stickstoffreiche Stoffe, besonders tierische Stoffwechselprodukte im Boden bei Gegenwart starker Basen, wie Kali, Natron, Kalk und Magnesia, der Fäulnis unterliegen, sind die Bedingungen für die Bildung der salpetersauren Salze ganz besonders günstig, denn diese Umwandlung verläuft unter dem Einfluſs von Bakterien, welche unter den geschilderten Umständen für ihr Wachstum reichliche Nahrung finden. Reichliche Ablagerungen salpetersaurer Salze finden wir aber nur in wasserarmen Gegenden. Die mächtigsten derartigen Lager, welche gegenwärtig fast ausschlieſslich als Material für die Darstellung von Salpetersäure im Groſsen in Betracht kommen, befinden sich in den regenlosen Distrikten von Süd-Peru in der Provinz Tarapaca und in der Wüste Atacama, sowie in dem zu Chile gehörigen Gebiete Bolivia, und bestehen im wesentlichen aus salpetersaurem Natrium (Chilisalpeter, kubischer Salpeter), neben wenig gewöhnlichem Kalisalpeter. Kleinere Lager finden sich in Spanien, Transkaspien und Indien.

Bildung der Salpetersäure.

Die Salpetersäure bildet sich in geringer Menge, wenn man bei Gegenwart von Wasser durch ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff zahlreiche elektrische Funken schlagen läſst; ist neben dem Wasser auch noch eine starke Base (S. 164), z. B. Kali, vorhanden, so ist die Ausbeute an Salpetersäure, welche in diesem Falle als salpetersaures Kalium erhalten wird, etwas bedeutender. In gleicher Weise entsteht aus atmosphärischer Luft, welche im wesentlichen ein Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf ist, Salpetersäure; diese Säure bildet sich auſserdem beim Verpuffen von Knallgas mit atmosphärischer Luft und, wenn man aus einer engen Röhre ausströmendes Wasserstoffgas in einem mit Sauerstoffgas gefüllten offenen Kolben verbrennen und atmosphärische Luft zutreten läſst [vergl. den Apparat von Cavendish, Fig. 62, S. 182].

Darstellung durch Destillation von Salpeter mit Schwefelsäure.

Zur Darstellung der Salpetersäure im Kleinen benutzt man gewöhnlichen prismatischen Salpeter (Kaliumnitrat KNO_3, vergl. bei Kalium). Wird dieses Salz mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so destillirt Salpetersäure über, und im Rückstande bleibt ein Salz der Schwefelsäure, welches den Namen saures Kaliumsulfat führt. Da nämlich die Schwefelsäure weniger leicht flüchtig ist, als die Salpetersäure, setzt sie in der Wärme die Salpetersäure in Freiheit, die, in Dampf verwandelt, sich in der kalt gehaltenen Vorlage verdichtet:

$$\underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Saures Kaliumsulfat}}{KHSO_4} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{HNO_3}$$

In der Technik bedient man sich statt dessen des kubischen Salpeters oder Natriumnitrats $NaNO_3$. Denn während nach obiger Gleichung ein Mol. oder 100,4 Gew.-Tle. Kaliumnitrat nur 62,6 Gew.-Tle. Salpetersäure liefern, erzielt man wegen des niedrigeren Molekulargewichtes des Natriumnitrats die gleiche Ausbeute bereits mit 84,5 Gew.-Tln. kubischen Salpeters.

Aus der Formel der Schwefelsäure H_2SO_4 ersehen wir, dafs diese Säure zwei Atome Wasserstoff enthält, und die Erfahrung lehrt uns, dafs beide durch Metalle vertreten werden können. Wenn wir aber Salpeter und Schwefelsäure in dem durch die Formelgleichung ausgedrückten Gewichtsverhältnisse, d. h. zu gleichen Molekulargewichten destilliren, so erhalten wir ein Salz der Schwefelsäure, in welchem nur eines ihrer beiden Wasserstoffatome durch Kalium ersetzt ist, da ja in dem einen Molekül Salpeter nur ein Atom Kalium enthalten ist; es fragt sich daher, ob es nicht zweckmäfsiger wäre, zwei Molekulargewichte Salpeter mit einem Molekulargewichte Schwefelsäure zu destilliren, welches letztere, sollte man meinen, hinreichen müfste, aus beiden Molekülen Salpeter die Salpetersäure in Freiheit zu setzen, unter der Voraussetzung nämlich, dafs der Prozefs gemäfs nachstehender Formelgleichung verliefe:

$$2KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_3,$$

was auf 200,8 Gew.-Tle. Salpeter 97,4 Gew.-Tle. Schwefelsäure, also nicht mehr als im vorigen Falle erfordern, aber die doppelte Menge Salpetersäure liefern würde.

Die Erfahrung lehrt aber, dafs dieses Verhältnis kein zweckmäfsiges ist, indem der Vorgang bei der Destillation obiger Formelgleichung nicht entspricht. So lange die Temperatur nicht sehr hoch, nämlich nicht bis auf 220° gesteigert wird, bildet sich auch jetzt nur das saure schwefelsaure Salz, und es wird daher nur die Hälfte des Salpeters zersetzt, d. h. der Vorgang verläuft nach derselben Formelgleichung, wie wenn nur ein Molekulargewicht Salpeter angewendet wäre, offenbar deshalb, weil von den beiden Wasserstoffatomen der Schwefelsäure das eine leichter durch Kalium ersetzt wird als das andere, sich daher immer mit Vorliebe das saure Salz bildet. Steigt aber die Temperatur bis auf 220°, so wird allerdings auch das zweite Wasserstoffatom der Schwefelsäure durch Kalium ersetzt und neutrales schwefelsaures Kalium gebildet, allein das in Freiheit gesetzte zweite Molekül Salpetersäure zerfällt bei dieser hohen Temperatur in Stickstoffdioxyd, Wasser und Sauerstoff, von welchen ersteres in der unzersetzten Säure sich auflöst und diese intensiv gelb (bei Gegenwart von Chlor sogar dunkelrot) färbt. Die so dargestellte unreine, aber hochprozentige Säure führt den Namen rote rauchende Salpetersäure (S. 173).

Reinigung käuflicher Salpetersäure.

In vollkommen reinem Zustande stellt die Salpetersäure eine farblose, leicht bewegliche und sehr flüchtige, stechend riechende Flüssigkeit dar, die man aus der konzentrirtesten Säure des Handels am bequemsten dadurch erhält, dafs man sie unter Zusatz des gleichen Volumens konzentrirter Schwefelsäure der Destillation, am besten unter vermindertem Druck, unterwirft und dabei die ersten Tropfen, welche die Chlorverbindungen enthalten, für sich auffängt. Hat man die Destillation unter gewöhnlichem Drucke ausgeführt, so bilden sich dabei neben Wasser und Sauerstoffgas immer wieder niedere Oxyde des Stickstoffs, welche in der destillirten Säure gelöst bleiben, aber durch

Man destillirt sie am besten im luftverdünnten Raume.

Einblasen eines trockenen Luftstromes ziemlich vollständig entfernt werden können.

Physikalische Eigenschaften.

Die Salpetersäure siedet bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zersetzung bei 86° und erstarrt krystallinisch, wenn man sie auf 47° unter Null abkühlt. Ihr specifisches Gewicht beträgt bei 0° 1,559, bei 15° 1,530. Da sich die Säure mit Wasser in allen Verhältnissen mischt, so ist das specifische Gewicht ein sehr wichtiges Kriterium für ihre Reinheit und dient zur Gehaltsbestimmung wasserhaltiger Handelsware. Die nachstehende Tabelle giebt die specifischen Gewichte und Prozentgehalte verdünnter Salpetersäure an.

Specifisches Gewicht und Gehalt der Salpetersäure bei 15°.

(Bezogen auf Wasser von 4° als Einheit.)

Specif. Gewicht	100 g enthalten HNO_3	100 ccm enthalten HNO_3	Specif. Gewicht	100 g enthalten HNO_3	100 ccm enthalten HNO_3
1,000	0,10 g	0,10 g	1,280	44,41 g	56,8 g
1,010	1,90	1,90	1,290	45,95	59,3
1,020	3,70	3,8	1,300	47,49	61,7
1,030	5,50	5,7	1,310	49,07	64,3
1,040	7,26	7,5	1,320	50,71	66,9
1,050	8,99	9,4	1,330	52,37	69,7
1,060	10,68	11,3	1,340	54,07	72,5
1,070	12,33	13,2	1,350	55,79	75,3
1,080	13,95	15,1	1,360	57,57	78,3
1,090	15,53	16,9	1,370	59,39	81,4
1,100	17,11	18,8	1,380	61,27	84,6
1,110	18,67	20,7	1,390	63,23	87,9
1,120	20,23	22,7	1,400	65,30	91,4
1,130	21,77	24,6	1,410	67,50	95,2
1,140	23,31	26,6	1,420	69,80	99,1
1,150	24,84	28,6	1,430	72,17	103,2
1,160	26,36	30,6	1,440	74,68	107,5
1,170	27,88	32,6	1,450	77,28	112,1
1,180	29,38	34,7	1,460	79,98	116,8
1,190	30,88	36,7	1,470	82,90	121,9
1,200	32,36	38,8	1,480	86,05	127,4
1,210	33,82	40,9	1,490	89,60	133,5
1,220	35,28	43,0	1,500	94,09	141,1
1,230	36,78	45,2	1,505	96,39	145,1
1,240	38,29	47,5	1,510	98,10	148,1
1,250	39,82	49,8	1,515	99,07	150,1
1,260	41,34	52,1	1,520	99,67	151,5
1,270	42,87	54,4	1,530	100,00	153,0

Salpetersäure besitzt einen intensiv sauren Geschmack und rötet blaue Pflanzenfarben (Lackmustinktur) noch in grofsen Verdünnungen. Die konzentrirte Säure wirkt im höchsten Grade ätzend, was zum Teil darin seinen Grund hat, dafs sie mit grofser Begierde Feuchtigkeit anzieht.

Auf der grofsen Neigung der Salpetersäure, Wasser anzuziehen, beruht es auch, dafs sie an der Luft Nebel ausstöfst oder raucht. Da sie nämlich eine ziemlich bedeutende Dampftension besitzt, so verwandelt sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur schon zum Teil in Dampf. Kommt nun dieser in feuchte Luft, so nimmt er Wasser auf und verdichtet sich damit zu aufserordentlich kleinen Tröpfchen, eben jenem Nebel. Durch Vermischen der Salpetersäure mit Wasser wird ziemlich viel Wärme entwickelt, und alle diese Mischungen, welche man im allgemeinen verdünnte Salpetersäure nennt, zeigen einen höheren Siedepunkt, als die reine Salpetersäure. Sehr bemerkenswert ist auch das eigentümliche Verhalten dieser Mischungen bei der Destillation. Wird nämlich Salpetersäure, mit wenig Wasser vermischt, der Destillation unterworfen, so geht stärkere Säure über und wasserreichere bleibt zurück. Wird dagegen Salpetersäure mit viel Wasser gemischt, und dieses Gemisch destillirt, so sind die zuerst übergehenden Partieen fast reines Wasser, und in der Retorte bleibt stärkere (konzentrirtere) Säure zurück; dabei steigt die Temperatur der siedenden Flüssigkeit fortwährend, bis bei 120,5° eine Säure von 68 Proz. Salpetersäure und 32 Proz. Wasser übergeht; dann bleibt die Temperatur bis zum Ende der Destillation die gleiche. Die 68prozentige Säure besitzt bei 15½° das specifische Gewicht 1,414; dieselbe Säure wird schliefslich erhalten, wenn man reine konzentrirte Säure erhitzt. Es geht dann nur anfangs eine ganz konzentrirte Säure über. Der Rückstand färbt sich gelb und allmählich bildet sich durch die Zersetzungsreaktion

Eigentümliches Verhalten der Gemische von Salpetersäure und Wasser bei der Destillation.

$$4\,HNO_3 = 4\,NO_2 + O_2 + 2\,H_2O$$

soviel Wasser, dafs der nunmehr wieder farblose Rückstand kaum 96 Proz. Säure enthält und beim weiteren Destilliren durch das Übergehen wasserfreier Säure immer schwächer wird, bis wieder die bei 120½° konstant siedende Säure von 68 Proz. hinterbleibt. Diese Säure ist aber keine einheitliche Verbindung, denn bei einem andern Drucke wird auch die Zusammensetzung der bei konstanter Temperatur übergehenden Säure eine andere. Zweifellos enthält aber diese Säure der Hauptsache nach die Verbindung

$$N(OH)_5\,,$$

welche bei höherer Temperatur unter Wasserabgabe teilweise zerfällt. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint diese Verbindung $N(OH)_5$, welche wir wegen ihrer hohen theoretischen Wichtigkeit schon auf S. 153 besprochen haben, beständig zu sein, denn wenn man durch wässerige Salpetersäure bei 15° trockene Luft durchleitet, so geht je nach der

Konzentration stärkere oder schwächere Säure durch Verdunstung fort und es hinterbleibt in jedem Falle eine Säure mit 64 Proz. Salpetersäure. Für $N(OH)_5$ berechnen sich 63,63 Proz. HNO_3.

Die Salpetersäure wird sehr leicht durch verschiedene Agentien zersetzt.

Die Salpetersäure ist eine wenig beständige Verbindung, die schon unter dem Einflusse des Lichtes zersetzt wird. Einige Zeit der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, färbt sie sich gelb, indem sie in Stickstoffdioxyd: NO_2, Wasser und Sauerstoff zerfällt. Ersteres bleibt in der unzersetzten Säure aufgelöst und bedingt eben ihre gelbe Färbung; letzterer entweicht gasförmig. Sind die Gefäfse, in welchen die Säure sich befindet, luftdicht verschlossen, so können sie dadurch zersprengt werden. Daher die praktische Regel, die Salpetersäure an vor dem Lichte geschützten Orten aufzubewahren. Auch durch länger fortgesetztes Kochen, sowie durch Erhitzen ihres Dampfes bis zur schwachen Rotglut der Röhren, durch welche er streicht, erleidet sie eine ähnliche partielle Zersetzung. Leitet man Salpetersäuredampf durch heftig glühende Röhren, so wird er vollständig in Sauerstoff, Wasser und Stickstoff zerlegt. Kohle, Schwefel und andere Metalloide, sowie die meisten Metalle zersetzen sie, indem sie sich mit einem Teile ihres Sauerstoffs chemisch vereinigen, während Stickstoffdioxyd, salpetrige Säure, Stickstoffoxyd oder Stickstoffoxydul als anderer Faktor der Zersetzung auftreten. Diese Zersetzungen sind insofern sehr instruktiv, als sie lehren, wie die Salpetersäure, unter Abscheidung von Wasser, allmählich ein Atom Sauerstoff nach dem andern abgeben kann, und zwar Sauerstoff, der *in statu nascendi* sehr energisch reagirt.

Sie zerfällt unter Sauerstoffabgabe.

Bei derjenigen Zersetzung der Salpetersäure, welche bei der Destillation der Säure, in geringerem Maſse auch schon beim gelinden Erwärmen und beim längeren Stehen, namentlich unter dem Einflusse von Staubteilchen oder durch die Einwirkung des Lichtes vor sich geht:

$$4\,HNO_3 = 4\,NO_2 + 2\,H_2O + O_2,$$

bildet sich, wie bereits mehrfach besprochen, ein verhältnismäſsig hohes Oxyd des Stickstoffs, das Stickstoffdioxyd, neben Wasser und wenig Sauerstoff; vier Moleküle Salpetersäure liefern unter diesen Umständen nur ein Molekül Sauerstoffgas.

Die doppelte Menge von Sauerstoff kann aus der Salpetersäure bei Gegenwart starker wasserentziehender Mittel, z. B. bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd, abgespalten werden; dabei geht die Salpetersäure in salpetrige Säure über:

$$2\,HNO_3 = 2\,HNO_2 + O_2.$$

Auch einige Metalle, z. B. das Silber, entziehen je einem Molekül Salpetersäure ein Atom Sauerstoff unter Bildung von salpetriger Säure; nur daſs bei dieser Reaktion die frei werdenden Sauerstoffatome sich nicht zu Sauerstoffgas polymerisiren, sondern sofort weiter auf das Metall einwirken. In diesem Falle können wir also die eben beschriebene

Zersetzung durch die einfachere Formel

$$HNO_3 = HNO_2 + O$$

ausdrücken, dürfen aber dabei nicht vergessen, dafs das Sauerstoffatom O an sich keine Existenzfähigkeit besitzt und daher diese Gleichung nur einen Teil der thatsächlich stattfindenden Vorgänge beschreibt.

Andere Metalle entziehen der Salpetersäure noch mehr Sauerstoff. Das Kupfer reduzirt sie bis zum Stickoxyd, das Zink in verdünnter Lösung bis zur untersalpetrigen Säure. Vernachlässigen wir auch in diesen Fällen die weiteren Schicksale der abgespaltenen Sauerstoffatome, so können wir den uns hier interessirenden Teil der Vorgänge beim Kupfer durch die Gleichung

$$2HNO_3 = 2NO + H_2O + 3O$$

und beim Zink durch die Gleichung

$$HNO_3 = HNO + 2O$$

wiedergeben.

Leitet man endlich die Dämpfe von Salpetersäure durch ein in heller Weifsglut befindliches Porzellanrohr, so giebt sie sämtlichen Sauerstoff ab und liefert Stickgas nach der Gleichung

$$4HNO_3 = 2N_2 + 5O_2 + 2H_2O.$$

Sie ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel.

Die Salpetersäure ist sonach ein Oxydationsmittel, und zwar ein sehr kräftiges, dessen wir uns in der Chemie sehr häufig da bedienen, wo wir Körper mit Sauerstoff verbinden wollen. Die Oxydation der Körper auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure erfolgt nicht selten unter Licht- und Wärmeentwickelung, daher unter Feuererscheinung. Unterwirft man Metalle der Oxydation durch eine saure Flüssigkeit, wie es die Salpetersäure ist, so bilden sich nicht die Oxyde der Metalle in freiem Zustande, sondern diese Oxyde werden durch die überschüssige Säure weiter verändert und in lösliche Verbindungen umgewandelt, die man als Salze bezeichnet. Da die meisten salpetersauren Salze nicht nur in Wasser, sondern auch in Salpetersäure löslich sind, so pflegt die Veränderung, welche ein oxydirbares Metall durch diese Säure erleidet, äufserlich dadurch bemerkbar zu werden, dafs das Metall verschwindet, indem es sich in der Säure auflöst. Diese chemische Auflösung ist freilich ein Vorgang, der streng von der physikalischen Auflösung unterschieden werden mufs, bei welcher eine stoffliche Veränderung nicht stattfindet. Lösen wir z. B. Zucker in Wasser auf, so besitzt diese Lösung im Geschmack sowie im optischen Verhalten noch wesentliche Merkmale des Zuckers und durch Verdunsten der Lösung bei nicht zu hoher Temperatur läfst sich sämtlicher Zucker in fester Form unverändert wieder gewinnen. Lösen wir dagegen z. B. Kupfer in Salpetersäure, so zeigt die Lösung keine einzige Eigenschaft, welche dem Metall eigentümlich ist; nicht nur der Metallglanz ist geschwunden, auch die Farbe ist eine völlig andere geworden. Die Lösung zeigt einen intensiven höchst unangenehmen

Geschmack, der dem Kupfermetall nicht eigentümlich ist, und beim Abdampfen erhält man keine Spur von rotem Metall, sondern statt dessen ein blaugrünes, wasserlösliches Salz.

Diese höchst merkwürdigen stofflichen Veränderungen, welche beim Zusammenbringen der Salpetersäure mit dem Kupfer und mit einer grofsen Zahl anderer Metalle vor sich gehen, waren schon im Mittelalter bekannt und auf ihnen beruht die vielseitige technische Anwendung, welche die Salpetersäure in der Metallindustrie und der Metallsalzindustrie seit vielen Jahrhunderten findet. Sie werden veranlafst durch den Umstand, dafs die Salpetersäure nicht nur ein Oxydationsmittel, sondern gleichzeitig eine Säure ist. Wir müssen daher im folgenden etwas näher darauf eingehen, was man unter einer Säure zu verstehen hat, und gleichzeitig einige andere Begriffe, mit denen man in der Chemie schon seit den Anfängen ihrer Entwickelung ständig operirt, im Anschlufs daran erläutern.

Säuren, Basen und Salze.

Eine grofse Zahl chemischer Verbindungen zeigen im flüssigen oder gelösten Zustande eine erheblich gesteigerte Reaktionsfähigkeit; dies hat schon früh zu der Anschauung geführt, dafs die Körper überhaupt nur im flüssigen Zustande reagiren (*corpora non agunt nisi fluida*). Namentlich beobachten wir eine aufserordentliche Reaktionsfähigkeit bei den wässerigen Lösungen dreier grofser Gruppen von chemischen Verbindungen, welche wir unter den Namen Säuren, Basen und Salze zusammenfassen. Die wässerigen Lösungen der Säuren, Basen und Salze haben ferner die Eigenschaft, den elektrischen Strom zu leiten (S. 134). Gleichzeitig beobachtet man bei diesen „Elektrolyten" einen höheren osmotischen Druck (S. 37), als sich aus ihrer Molekulargröfse berechnet. Man erklärt sich diese sehr merkwürdigen Erscheinungen durch Spaltung in elektrisch geladene Teilchen oder Ionen (S. 38), denen diese aufserordentliche Reaktionsfähigkeit zukommt. So ist z. B. die Salpetersäure imstande, unter gewissen Bedingungen nach der Gleichung

$$HNO_3 = \dot{H} + {}^-NO_3$$

zu zerfallen unter Bildung eines positiven Wasserstoffions $\dot{H}$ und eines negativen zusammengesetzten Ions $-NO_3$. Die Wasserstoffionen werden durch den elektrischen Strom zur Kathode (S. 106) geführt und dort im metallischen Zustande (S. 110) abgeschieden, soweit sie sich nicht durch Polymerisation (S. 42) in Wasserstoffgas verwandeln nach der Gleichung:

$$H + H = H_2.$$

Das zusammengesetzte Ion $-NO_3$ wandert zur Anode, ist aber ebenfalls sehr unbeständig; meist reagirt es mit dem vorhandenen Wasser unter Entwickelung von Sauerstoffgas nach der Gleichung:

$$2H_2O + 4NO_3^{\cdot} = 4HNO_3 + O_2.$$

Gemeinsame Eigenschaften der Säuren.

Der Name „Säure", *Acidum*, stammt aus einer sehr frühen Periode unserer Wissenschaft und wurde zunächst für Körper von gewissen, mehr äufserlichen, gemeinsamen Charakteren gebraucht, zu welchen vor allem der saure Geschmack, wie wir ihn beispielsweise am Essig und saurem Obste in milderer Weise, in sehr intensivem, ätzendem Grade dagegen an unserer Salpetersäure und andern starken Säuren beobachten, weiterhin aber auch die Eigenschaft gehörte, gewisse blaue pflanzliche Farbstoffe, z. B. Lackmusfarbstoff, rot zu färben. In der That dienen uns diese beiden Eigenschaften auch heute noch als wertvolle Erkennungsmittel für gewisse

Säuren; allein sie erschöpfen den Begriff der Säure durchaus nicht, ja sie sind nicht einmal ein notwendiges Attribut derselben, da es Säuren giebt, welchen beide Charaktere abgehen. Als wesentlichstes Attribut einer Säure erscheint das Vermögen, bei ihrer Einwirkung auf gewisse andere, ebenfalls durch gemeinsame Charaktere verbundene Körpergruppen, deren Eigenschaften zu jenen der Säuren in einem gewissen Gegensatze stehen, und welche wir unter der gemeinsamen Bezeichnung Basen (von βάσις, basis, die Grundlage) zusammenfassen, sich damit zu neutralisiren oder zu sättigen, d. h. in neue Körper umzusetzen, in welchen die gegensätzlichen Charaktere beider Körpergruppen sich mehr oder weniger vollständig ausgeglichen oder aufgehoben haben, und welche daher weder Säuren noch Basen mehr sind. Solche neuen, durch die Wechselwirkung von Säuren und Basen entstandenen Körper nennen wir Salze.

Typische Eigenschaften der Basen.

Sowie viele Säuren sauren Geschmack und die Fähigkeit besitzen, blaue Pflanzenfarben rot zu färben, so giebt es Basen, welche in wässeriger Lösung einen Geschmack wahrnehmen lassen, den man als „laugenhaft“ bezeichnet, ein Ausdruck, welcher von dem bekannten Geschmacke der Seifensiederlauge, welche in der That eine Auflösung einer starken Base darstellt, hergeleitet ist. Die Basen besitzen fernerhin niemals die Eigenschaft der Säuren, blaue Pflanzenfasern rot zu färben, aber häufig, wenn es starke in Wasser lösliche sind, die entgegengesetzte, d. h. sie führen die durch Säuren geröteten, blauen Farbstoffe wieder in Blau zurück und färben außerdem den gelben Farbstoff der Curcumawurzel braun, den violetten des Veilchensaftes grün, während letzterer Farbstoff durch Säuren ebenfalls rot gefärbt wird. Auch hier sind diese Eigenschaften unter gewissen Bedingungen wertvolle Erkennungsmittel; aber sie gehören nicht notwendig zum Begriff der Basis, da es eben unzweifelhaft Basen giebt, welche sie nicht zeigen.

Wenn es sich darum handelt, zu entscheiden, ob in einer Flüssigkeit freie Basen oder freie Säuren von den angegebenen, auf Pflanzenfarbstoffe bezüglichen Charakteren enthalten sind oder nicht, so wendet man Streifen ungeleimten Papiers an, die mit blauer, ferner mit durch Säuren geröteter Lackmustinktur, und mit gelber Curcumatinktur (einer weingeistigen Auflösung des Farbstoffs der Curcumawurzel) getränkt und hierauf getrocknet sind. Solche Papiere nennt man Reagenspapiere. Taucht man in eine Flüssigkeit, welche nur die geringste Menge einer stärkeren, freien Säure enthält, ein blaues Lackmuspapier, so wird dasselbe rot gefärbt, und von Flüssigkeiten, die sich so verhalten, sagt man, sie besäßen saure Reaktion. Bringt man dagegen in Flüssigkeiten, die eine gewisse Menge einer stärkeren freien Base enthalten, rotes (durch Säuren gerötetes) Lackmuspapier, so wird es wieder blau, und man sagt von der Flüssigkeit, sie reagire basisch, sie besitze basische Reaktion, ebenso, wenn durch die fragliche Flüssigkeit gelbes Curcumapapier braun gefärbt wird. Von Flüssigkeiten, die ebensowohl rotes wie blaues Lackmus- und gelbes Curcumapapier unverändert lassen, sagt man endlich: sie reagirten neutral (neutrale Reaktion). Viele Salze verhalten sich so.

Reagenspapiere. Saure Reaktion. Basische Reaktion. Neutrale Reaktion.

Bringt man in eine Auflösung des blauen Lackmusfarbstoffs etwas Essig, so nimmt die Flüssigkeit eine rote Farbe an; fügt man nun aber sehr vorsichtig Seifensiederlauge (Natronlauge) hinzu, so kommt ein Punkt, wo die rote Farbe der Lösung wieder in Blau übergeht. Hat man nicht mehr Lauge zugesetzt, als gerade nötig war, um die Farbenveränderung hervorzubringen, so läßt nun diese Flüssigkeit blaues und rotes Lackmus- sowie gelbes Curcumapapier vollkommen unverändert, und beim Abdampfen derselben krystallisirt ein vollkommen neuer Körper: ein Salz aus, welches wir essigsaures Natrium oder Natriumacetat nennen; dieses Salz zeigt

keine der Eigenschaften des Essigs und keine der Lauge mehr; es schmeckt weder sauer noch laugenhaft, sondern kühlend salzig, und seine wässerige Lösung reagirt neutral.

Betrachten wir nun aber Säuren und Salze etwas eingehender vom Standpunkte unserer Kenntnisse der chemischen Zusammensetzung derselben, so finden wir, dafs die Säuren, aus welchen Elementen immer sie sonst bestehen mögen, unter allen Umständen Wasserstoff, und zwar ein oder mehrere Atome dieses Elementes enthalten. Wir beobachten ferner, dafs, wenn Säuren durch Basen gesättigt, d. h. in Salze verwandelt werden, dieser Wasserstoff entweder ganz oder zum Teil austritt, und in den gebildeten Salzen nun an Stelle des ausgetretenen Wasserstoffs Atome eines Metalles oder eines metallähnlichen Körpers enthalten sind. Der Übergang einer Säure in ein Salz besteht demnach, vom Standpunkte der chemischen Zusammensetzung beider Arten von Körpern, in der völligen oder teilweisen Vertretung, oder dem Ersatze des Wasserstoffs der Säure durch Metalle oder metallähnliche Körper. Der Begriff der Säure setzt die Gegenwart durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs, der Begriff des Salzes eine Säure voraus, deren Wasserstoff ganz oder zum Teil durch Metalle ersetzt ist.

Alle Säuren enthalten durch Metalle vertretbaren Wasserstoff.

Salze sind Säuren, deren Wasserstoff durch Metalle oder metallähnliche Körper ersetzt ist.

Je nachdem die Säuren ein oder mehrere Atome Wasserstoff enthalten, welche durch Metalle ersetzbar sind, bezeichnet man sie als einbasische oder mehrbasische Säuren. Vergleichen wir folgende Formeln:

HNO_3, Salpetersäure,
H_2SO_4, Schwefelsäure,
H_3PO_4, Phosphorsäure,

so ergiebt sich, dafs die Salpetersäure als eine einbasische, die Schwefelsäure dagegen als eine zweibasische, die Phosphorsäure als eine dreibasische Säure zu bezeichnen ist.

Basen sind die Verbindungen der Metallatome oder metallähnlicher Atomgruppen mit Hydroxyl, OH, in denen dieses Hydroxyl durch Säurereste ersetzbar ist. Man unterscheidet einsäurige und mehrsäurige Basen, je nachdem die Basen ein oder mehrere wirksame Hydroxyle enthalten. Von den Verbindungen:

KOH, Kalihydrat,
$Ca(OH)_2$, Kalkhydrat,
$Al(OH)_3$, Thonerdehydrat,

ist die erste eine einsäurige, die zweite eine zweisäurige, die letzte aber eine dreisäurige Base.

Bildet eine Säure mit einer Base ein neutrales Salz, so vereinigt sich jedes ersetzbare Wasserstoffatom der Säure mit einem ersetzbaren Hydroxyl der Base und tritt als Wasser aus; das Metall verbindet sich dagegen mit dem Säurerest und erzeugt das Salz:

$$KOH + HNO_3 = H_2O + KNO_3;$$
$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = 2H_2O + CaSO_4;$$
$$Al(OH)_3 + H_3PO_4 = 3H_2O + AlPO_4.$$

Diese drei Salze sind als Salpeter, als Gips und als Aluminiumphosphat bekannt. Eine mehrbasische Säure bindet mehrere Moleküle einer einsäurigen Base, wenn sie damit ein neutrales Salz bildet:

$$3AgOH + H_3PO_4 = 3H_2O + Ag_3PO_4,$$

ebenso neutralisirt eine mehrsäurige Base mehrere Moleküle einer einbasischen Säure:

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = 2H_2O + CaCl_2.$$

Neutrale Salze mehrbasischer Säuren mit mehrsäurigen Basen müssen eine recht komplizirte Konstitution besitzen, wenn die Anzahl der Hydroxyle der Base in einem weniger einfachen Verhältnis zu der Anzahl der Wasserstoffatome der Säure steht: so bildet z. B. das viersäurige Zinnoxyd mit der dreibasischen Phosphorsäure das hochmolekulare Salz $Sn_3(PO_4)_4$. Dieser Umstand ist wichtig für das Verständnis der Bildung der Alaune (vergl. bei Aluminium) und vieler anderer Doppelsalze.

Eine seit alter Zeit her eingewurzelte, weniger scharfe Auffassung der chemischen Vorgänge hat zu dem Gebrauche geführt, Substanzen, welche aus Säuren oder aus Basen durch Wasseraustritt entstehen, ebenfalls noch als Säuren oder als Basen zu bezeichnen, weil solche Substanzen bei der Einwirkung von Wasser wieder in Säuren bezw. in Basen überzugehen vermögen und daher bei Gegenwart von Wasser sich chemisch häufig noch wie Säuren, bezw. wie Basen verhalten.

Was die Säuren anbetrifft, so kann diese veraltete Anschauungsweise auch sprachlich als überwunden gelten; selbst diejenigen wasserstofffreien Verbindungen, welche sich mit jeder Spur von Feuchtigkeit mit gröfster Begierde zu starken Mineralsäuren vereinigen, wie das Stickstoffpentoxyd N_2O_5 oder das Schwefeltrioxyd SO_3 werden nie mehr als Säuren, sondern als Säureanhydride bezeichnet. Nur bei einigen sehr unbeständigen Säuren ist man in dieser Hinsicht noch inkonsequent, und bezeichnet das Anhydrid als „Säure". So erklären sich die alten Namen Kieselsäure, Kohlensäure, Zinnsäure, Chromsäure, Osmiumsäure für Siliciumdioxyd, Kohlendioxyd, Zinndioxyd, Chromtrioxyd, Osmiumtetroxyd. Diese alten Bezeichnungen können zu einer Verwechselung kaum Veranlassung geben, da die entsprechenden wirklichen Säuren im freien Zustande gar nicht beständig sind. So wird sich etwas Erhebliches gegen solche historisch begründete Namen nicht einwenden lassen und man wird sie weiter bestehen lassen müssen, da sie vor den rationellen Bezeichnungen den Vorzug der Kürze haben.

Noch weit weniger konsequent ist unsere Nomenklatur hinsichtlich derjenigen Körper, welche wir Basen nennen. Hier werden als basisch im weiteren Sinne sämtliche Körper bezeichnet, welche sich aus basischen Hydroxyden durch Wasserabspaltung bilden und infolgedessen bei Gegenwart von Säuren Salze zu bilden vermögen. So kommt es denn, dafs vollkommen heterogene Substanzen, wie z. B. die Sauerstoffverbindungen von Schwermetallen und die Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs, als Basen bezeichnet werden, weil sie als die Anhydride basischer Hydroxyde aufgefafst werden können:

$$CuO = Cu(OH)_2 - H_2O,$$
$$NH_3 = NH_4(OH) - H_2O.$$

Warum gerade in wässerigen Lösungen ein Zerfall der Säuren, Basen und Salze in Ionen stattfindet, erklärt man sich durch die hohe Dielektricitätskonstante des Wassers, welche das Nebeneinanderbestehen positiv und negativ geladener Teilchen in einer und derselben Lösung ermöglichen soll.

Haftenergie für elektrische Ladung.

Den Metallen und dem Wasserstoff schreibt man eine starke „Haftenergie" für positive Elektricität zu, den Metalloiden, dem Hydroxyl $-OH$, dem Salpetersäurerest $-NO_3$ und anderen stark sauerstoffhaltigen zusammengesetzten Ionen eine entsprechende Haftenergie für negative Elektricität. Wässerige Lösungen, welche freie Wasserstoffionen enthalten, würden danach Säurecharakter aufweisen, während das Vorhandensein von Hydroxylionen den wässerigen Lösungen, z. B. der Alkalien, einen basischen Charakter verleiht. Die Neutralisationswärme von $13^1/_2$ bis 14 Kal., welche beim Neutralisiren starker einbasischer Säuren mit starken einsäurigen Basen in verdünnter wässeriger Lösung beobachtet wird, rührt nach Ansicht Derjenigen,

welche in verdünnter Lösung einen vollständigen Zerfall in Ionen annehmen, nur von der Vereinigung der Wasserstoffionen mit den freien Hydroxylionen her.

Der Einwirkung der Salpetersäure widerstehen nur die Edelmetalle.

Die Salpetersäure verändert sämtliche oxydirbaren Metalle; die meisten Metalle verwandeln sich dabei in lösliche salpetersaure Salze oder Nitrate; nur einige wenige, wie z. B. das Zinn und das Antimon, gehen unter der Einwirkung der Salpetersäure in unlösliche Hydroxyde über, auf welche die Salpetersäure nicht weiter einwirkt, weil diese sauerstoffreichen Hydroxyde keine basischen, sondern vielmehr saure Eigenschaften besitzen. Nur sehr wenige Metalle, welche wegen ihrer Unveränderlichkeit an der Luft und im Feuer, wegen ihrer aufserordentlich geringen Neigung zur Oxydation, ihres hohen Glanzes, ihres hohen Gewichtes und ihrer aufsergewöhnlichen Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse jeder Art als Edelmetalle bezeichnet werden, widerstehen nicht nur der lösenden, sondern auch der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure vollständig, sie werden von Salpetersäure überhaupt nicht angegriffen. Wenn wir von einigen sehr seltenen Grundstoffen absehen, wird diese Gruppe der Edelmetalle im engeren Sinne nur von den beiden Metallen Gold und Platin gebildet. Das Silber gehört, wie wir gesehen haben, in diesem Sinne nicht zu den edelen Metallen. In der älteren Technik hat die Salpetersäure den Namen Scheidewasser erhalten, weil goldhaltiges Silber, mit Salpetersäure behandelt, unter Hinterlassung des Goldes in Lösung geht.

Scheidewasser.

Unter bestimmten Umständen können gewisse Metalle, welche durch ganz verdünnte Salpetersäure, ja schon durch Wasser mehr oder weniger schnell angegriffen werden, der Einwirkung konzentrirter Salpetersäure anscheinend völlig widerstehen. Diese Metalle, von denen namentlich das Eisen und das Aluminium zu nennen sind, wird Niemand zu den edelen Metallen rechnen. In der That hat sich denn auch bei näherer Untersuchung herausgestellt, dafs diese Unangreifbarkeit oder Passivität des Eisens und Aluminiums darauf beruht, dafs sich das Aluminium schon an der Luft, das Eisen beim Eintauchen in Salpetersäure von bestimmter Konzentration mit einem Häutchen eines unlöslichen Oxyds bedeckt, welches die weitere Einwirkung der Säure verhindert. Sobald es gelingt, diese schützende Haut von dem Metall auf die eine oder andere Weise zu entfernen, so tritt sehr lebhafte Einwirkung ein, welche zur Oxydation und Auflösung des Metalles führt.

Wirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen.

Organische Stoffe werden ebensowohl von konzentrirter, als von verdünnter Säure angegriffen, gewisse organische Farbstoffe, z. B. Indigolösung, entfärbt; bei der verdünnten Säure und in der Hitze ist es vorzugsweise die kräftig oxydirende Wirkung der Salpetersäure, die eine lebhafte Reaktion, ja nicht selten Entzündung hervorruft. Sehr starke Salpetersäure wirkt dagegen, namentlich bei niederer Tempe-

ratur, auf wasserstoffhaltige organische Verbindungen nitrirend (S. 145) ein, indem nach der allgemeinen Gleichung

$$X.H + HNO_3 = X.NO_2 + H_2O$$

Wasserstoff durch die Atomgruppe $—NO_2$ ersetzt wird. So bildet sich z. B. die Pikrinsäure (S. 170) aus Phenol und die Schiefsbaumwolle aus Zellstoff.

Nitrate.

Die Salpetersäure ist eine sehr starke Säure und zeigt grofse Neigung, sich mit Metalloxyden unter Wasseraustritt zu salpetersauren Salzen zu verbinden, welche jetzt meist als Nitrate bezeichnet werden. Die näheren Eigenschaften dieser Nitrate können natürlich erst bei den Metallen beschrieben werden, von denen sie sich ableiten. Indessen sollen hier die allgemeinen Reaktionen, nach denen sich die Nitrate bilden, sowie diejenigen Eigenschaften, durch die sie sich von andern Salzen unterscheiden und an denen sie erkannt werden können, kurz erwähnt werden. Wir haben bereits besprochen, in wie verschiedener Weise die Salpetersäure als oxydirendes Agens auf Metalle einwirken kann. Alle derartigen Fälle lassen sich aber unter der gemeinsamen Vorstellung zusammenfassen, dafs das Metall unter Bildung niederer Stickoxyde in sein Oxyd oder Hydroxyd umgewandelt wird, welches dann auf unveränderte Salpetersäure unter Wasseraustritt einwirkt. Wollen wir also ein Nitrat ohne übermäfsigen Salpetersäureverbrauch darstellen, so behandeln wir nicht das Metall, sondern sein Oxyd oder Hydroxyd mit der Säure. Die Darstellung des Bleinitrats z. B. erfolgt durch Lösung von Bleiglätte (Bleioxyd) in Salpetersäure:

Darstellung der Nitrate.

$$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O;$$

Aluminiumnitrat erzeugt man durch Eintragen von Thonerde (Aluminiumhydroxyd) in Salpetersäure:

$$Al(OH)_3 + 3HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3H_2O.$$

Eigenschaften der Nitrate.

Alle Nitrate sind in Wasser löslich; es ist dies eine sehr bemerkenswerte Eigenschaft der Salpetersäure, durch die sie sich von andern Säuren ganz charakteristisch unterscheidet. Von den meisten Säuren kennen wir Salze, welche ganz unlöslich oder doch wenigstens aufserordentlich schwer löslich sind in Wasser, und solche Salze sind dann von besonderer Wichtigkeit für die analytische Abscheidung und Bestimmung dieser Säuren. Da die Salpetersäure solche schwer löslichen Salze nicht bildet, so ist ihre Abscheidung auf diesem Wege nicht möglich; um die Salpetersäure aus einem Gemische abzuscheiden und ihre Menge durch Wägung ermitteln zu können, mufs man sie daher erst durch Reduktion in Ammoniak überführen, welches sich, wie wir sehen werden, sehr leicht isoliren und in Form einer schwer löslichen Verbindung fällen läfst, also sowohl mafsanalytisch als auch gewichtsanalytisch bequem bestimmt werden kann.

Einige Salze der Salpetersäure, wie z. B. das Bleinitrat und das Kupfernitrat, reagiren sauer und wirken schon in wässeriger Lösung,

ähnlich wie die freie Säure, als kräftige Oxydationsmittel. Andere Salze, wie z. B. das Kaliumnitrat (der gewöhnliche Salpeter), reagiren neutral und zeigen in wässeriger Lösung keine Neigung, Sauerstoff abzugeben. Erhitzt man dagegen solche neutralen Nitrate mit brennbaren Substanzen auf hohe Temperatur, so verbrennen die letzteren auf Kosten des Nitratsauerstoffs auch bei Luftabschlufs mit aufserordentlicher Lebhaftigkeit unter Verpuffung oder Explosion. Dieser Umstand, auf welchem die Wirkung des Schiefspulvers und vieler anderer Brisanzstoffe beruht, war schon lange vor der Entdeckung des Sauerstoffs bekannt (vergl. die Ansicht von Georg Ernst Stahl über den Ersatz der Luft durch Salpeter bei der Verbrennung, S. 87).

Verwendung der Salpetersäure.

Die Produktion von Salpetersäure beträgt in allen Industriestaaten zusammengenommen mehr als 100 000 Tonnen jährlich. Reichlich ein Viertel davon dient zur Schwefelsäurefabrikation, ein sehr erheblicher Teil ferner zur Darstellung der Nitrate des Ammoniums, Glycerins und der Cellulose, welche für das rauchschwache Pulver und andere Explosivstoffe in sehr grofser Menge gebraucht werden. Eine aufserordentlich grofse Menge von Salpetersäure konsumirt auch die Industrie der organischen Farbstoffe und Medikamente zur Nitrirung von Kohlenwasserstoffen und andern Kohlenstoffverbindungen. Eine nennenswerte Menge der Säure wird auch in der Edelmetallindustrie zur Bereitung von Königswasser zum Lösen von Gold oder Platin, zur Darstellung von Silbernitrat, Kupfernitrat, Bleinitrat u. s. w. gebraucht. Die verschiedenen Zwecke, zu denen kleinere Mengen von Salpetersäure praktische Anwendung finden, sind so zahlreich, dafs sie nicht einzeln aufgeführt werden können. Nitrate dienen in grofsen Massen zu landwirtschaftlichen Zwecken. Die Pflanzen assimiliren die ihnen in solcher Form dargebotene Salpetersäure sehr leicht, reduziren sie und bilden daraus die zahlreichen organischen Stickstoffverbindungen, welche im Leben der Pflanze eine ungemein wichtige Rolle spielen und den Tieren zur Nahrung und zum Aufbau ihres Körpers unentbehrlich sind. Bleiben die Nitrate zu lange unverbraucht im Boden, so liegt die Gefahr vor, dafs sie durch die Wirkung salpeterzerstörender Bakterien (S. 144) dem Landwirt wieder verloren gehen. Man pflegt daher den Pflanzen nicht mehr Nitratstickstoff zuzuführen, als sie sofort assimiliren können.

Transport von Salpetersäure.

Salpetersäure kommt meist nur im verdünnten Zustande in Glasballons zum Versand, da der Transport gröfserer Mengen der wasserfreien Säure mit Gefahr verbunden ist. Zerbricht nämlich ein Ballon mit Salpetersäure, so gerät regelmäfsig der ganze Waggon, in dem die Säure stand, in Brand. Da nun aber die Sprengtechnik und die Teerfarbenindustrie eine möglichst wasserfreie Säure brauchen, so mischt man die Säure vor dem Versand mit etwa dem gleichen Volumen konzentrirter Schwefelsäure. Diese Mischsäure kann in eisernen Bassinwagen oder eisernen Fässern sehr bequem verschickt werden.

Prüfung auf Gehalt und Reinheit. Man prüft die Salpetersäure auf ihren Gehalt durch Bestimmung des specifischen Gewichtes und durch Ermittelung der zur Neutralisation eines bestimmten Quantums erforderlichen Alkalimenge. Beide Methoden haben nur Wert für eine nahezu reine Salpetersäure, denn wenn die Salpetersäure z. B. mit konzentrirter Schwefelsäure versetzt ist, so wird ihr specifisches Gewicht und ihr Titer (vergl. S. 142) hoch, ihr Handelswert aber niedrig sein. Mit der Gehaltsprüfung mufs daher stets eine Reinheitsprüfung Hand in Hand gehen. Käufliche Salpetersäure enthält oft aufser niederen Oxyden des Stickstoffs Schwefelsäure, Chlor, Jodsäure, Eisen, Arsen, Kalk. Die Säure darf beim Abdampfen (10 ccm) auf dem Wasserbade keinen wägbaren Rückstand hinterlassen, mit Silbernitratlösung (Chlor), überschüssigem Ammoniak, Schwefelammonium und Ammoniumoxalat (Schwermetalle und Erden) keine Niederschläge geben.

Nachweis. Eine konzentrirte Salpetersäure wird leicht daran erkannt und von andern Säuren unterschieden, dafs sie der Haut und andern organischen Körpern eine gelbe Farbe verleiht, welche durch Waschen mit Alkalien noch intensiver hervortritt. Nicht nur das Phenol (S. 168), sondern auch viele andere organische Stoffe werden nämlich durch Salpetersäure in einen gelben Wollfarbstoff, die Pikrinsäure, übergeführt. Die empfindlichste Farbenreaktion der Salpetersäure, welche sich zum Nachweis von Spuren von Salpetersäure, z. B. im Trinkwasser, eignet, ist diejenige mit Diphenylamin. Man löst die Probe in einer erkalteten Mischung von 15 ccm konzentrirter Schwefelsäure und 5 ccm Wasser und fügt einen Tropfen einprozentige alkoholische Diphenylaminlösung hinzu. Bei Gegenwart kleiner Mengen von Salpetersäure tritt sofort eine intensiv dunkelblaue Färbung ein. Diese Färbung, welche auf einer Oxydation des Diphenylamins beruht, wird freilich auch durch einige andere starke Oxydationsmittel hervorgerufen. Versetzt man eine Salpetersäure oder Nitrate enthaltende Flüssigkeit (5 ccm) in einem Reagirrohre mit konzentrirter Schwefelsäure (5 ccm), schüttelt unter äufserer Kühlung mit Wasser um und läfst nun vorsichtig ohne Umschütteln eine konzentrirte Eisenvitriollösung (5 ccm) so zufliefsen, dafs sie als eine getrennte Schicht über dem Säuregemische steht, so zeigt sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine dunkelbraune, bei sehr kleinen Mengen von Salpetersäure rötliche Zone. Diese Reaktion ist charakteristisch für höhere Oxyde des Stickstoffs.

Bestimmung der Salpetersäure. Zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure reduzirt man eine gewogene Probe bei Gegenwart überschüssiger Natronlauge mit Aluminium, wobei sie in Ammoniak übergeht:

$$HNO_3 + 8H = NH_3 + 3H_2O.$$

Die zur Reduktion der Salpetersäure verbrauchte Menge von Wasserstoff wird nicht im Gaszustande entwickelt, daher kann man bei Anwendung einer gewogenen Menge von Aluminium schon durch Messen des gebildeten Gases auf die Menge der vorhandenen Salpetersäure schliefsen. Genauer ist es aber, die Menge des gebildeten Ammoniaks zu bestimmen (vergl. bei Ammoniak).

Stickstoffpentoxyd, N_2O_5.

Synonyma: wasserfreie Salpetersäure (veraltet); Salpetersäureanhydrid.

Molekulargewicht N_2O_5 = 107,26. Schmelzpunkt + 30°. Siedepunkt gegen 50°. Zusammensetzung: 74,02 Prozent Sauerstoff und 25,98 Prozent Stickstoff.

Wenn man auf vollkommen trockenes salpetersaures Silber: $AgNO_3$, ein Salz, welches an Stelle des Wasserstoffatoms der Salpetersäure 1 Atom Silber enthält, vollkommen trockenes Chlorgas einwirken läfst, so bildet sich Chlorsilber: $AgCl$, und Salpetersäureanhydrid: N_2O_5, während 1 Atomgewicht Sauerstoffgas, vermengt mit etwas überschüssigem Sauerstoff und Stickstoffdioxyd, die von einer partiellen Zersetzung des Salpetersäureanhydrids selbst herrühren, entweichen. Den Vorgang drückt nachstehende Formelgleichung aus:

Stickstoffpentoxyd.

Bildung und

$$4\,AgNO_3 + 2\,Cl_2 = 4\,AgCl + 2\,N_2O_5 + O_2 .$$

Darstellung.

Man erhält übrigens auch auf andere Weise Salpetersäureanhydrid, so namentlich zweckmäfsiger und bequemer, indem man bei starker Abkühlung Phosphorsäureanhydrid und reine Salpetersäure (71 g Phosphorsäureanhydrid und 63 g Salpetersäure) mischt, und das teigartige Gemisch aus einer geräumigen Retorte bei gelinder Wärme destillirt. In der stark abgekühlten Vorlage erhält man direkt Krystalle des Anhydrids. Auch durch Einwirkung von Nitrylchlorid NO_2Cl (vergl. bei Chlor) auf salpetersaures Silber kann Salpetersäureanhydrid erhalten werden.

Eigenschaften.

Das Salpetersäureanhydrid stellt farblose, glänzende Krystalle dar, deren Grundform ein gerades Prisma mit rhombischer Basis ist. Dieselben schmelzen schon bei einer Temperatur von + 29° bis 30°, und die so erhaltene Flüssigkeit siedet bei einer Temperatur, die zwischen + 45° bis 50° C. liegt, wobei bereits eine teilweise Zersetzung stattfindet. Stärker erhitzt, zerfällt es in Sauerstoff und Stickstoffdioxyd. Das Anhydrid verdunstet rascher, als es aus der Luft Wasser anzieht; längere Zeit in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt, schmelzen die Krystalle, und es findet Explosion statt.

Wasser vereinigt sich damit unter Erwärmung und ohne Gasentwickelung zu Salpetersäure:

$$N_2O_5 + H_2O = 2(HNO_3) .$$

Trockenes Ammoniak zersetzt es sehr rasch. Metalle greift das Salpetersäureanhydrid wenig an, oxydirt dagegen Schwefel und Phosphor mit grofser Heftigkeit. In konzentrirtester Salpetersäure löst es sich in bestimmten Verhältnissen; aus dieser Lösung krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung von Salpetersäure mit Salpetersäureanhydrid: $2(HNO_3), N_2O_5$, die bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,642 bei + 18° darstellt, bei — 5° krystallinisch erstarrt und sich bei der Destillation, sowie beim Aufbewahren zersetzt.

Stickstoffdioxyd, NO_2.

Synonyma: Untersalpetersäure, Stickstofftetroxyd, Stickstoffperoxyd; Азотная Окись *(asotnaja okisj, russ.).*

Molekulargewicht $NO_2 = 45{,}69$: $N_2O_4 = 91{,}38$. Schmelzpunkt — 9°. Siedepunkt + 22°. Prozentische Zusammensetzung: 69,50 Prozent Sauerstoff, 30,51 Prozent Stickstoff.

Bildung.

Stickstoffdioxyd entsteht, wenn man durch ein Gemisch von 1 Volumen Stickstoff und 2 Volumen Sauerstoff elektrische Funken schlagen läfst:

$$N_2 + 2\,O_2 = 2\,NO_2 ;$$

wenn man Stickoxyd mit seinem halben Volumen Sauerstoffgas vermengt:

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$$

und, wie wir bereits wissen (S. 161), bei einer Reihe von Reaktionen aus Salpetersäure durch Reduktion.

Darstellung.

Man stellt das Dioxyd durch Erhitzen von Bleinitrat dar, welches nach der Gleichung

$$2\,Pb(NO_3)_2 = 4\,NO_2 + 2\,PbO + O_2$$

in Stickstoffdioxyd, Bleioxyd und Sauerstoffgas zerfällt. Durch Abkühlung der Vorlage mit Eis und Kochsalz wird das gasförmig entweichende Stickstoffdioxyd verdichtet.

Wohlfeiler und zweckmäfsiger übergiefst man erbsengrofse Stücke von Arsentrioxyd mit verdünnter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,393 und leitet die beim mäfsigen Erwärmen sich reichlich bildenden roten Dämpfe in eine durch Kältemischung gekühlte Vorlage. Das so in sehr reichlicher Menge erhaltene Stickstoffdioxyd ist freilich nicht rein, sondern enthält Stickstoffsesquioxyd N_2O_3; letzteres geht aber sehr leicht beim Einleiten von Sauerstoffgas in das Dioxyd über, welches dann durch Destillation gereinigt wird.

Eigenschaften des Stickstoffdioxyds.

Stickstoffdioxyd bildet bei 140° und bei höherer Temperatur ein schwarzrotes Gas vom specifischen Gewicht 22,4, bezogen auf Wasserstoff als Einheit, ist also etwa anderthalbmal so schwer als Luft von der gleichen Temperatur. Beim Abkühlen unterhalb 140° wird die Farbe des Gases heller und diese Farbenveränderung ist von einer Kontraktion begleitet. Bei 27° ist das Stickstoffdioxyd noch dampfförmig, aber nun nicht $1^1/_2$, sondern fast dreimal so schwer (genauer $2^1/_2$ mal so schwer) als Luft von gleicher Temperatur. Dies hat seinen Grund darin, dafs sich das Stickstoffdioxyd, wie schon auf Seite 155 erwähnt, polymerisirt. Aus zwei Molekülen Stickstoffdioxyd entsteht nach der Gleichung

$$2\,NO_2 = N_2O_4$$

ein Molekül Stickstofftetroxyd. Infolge dieses Umstandes benutzt man vielfach den Namen Stickstoffperoxyd für den nur noch teilweise aus Dioxyd, zum Teil aber aus polymerisirtem Dioxyd (Tetroxyd) bestehenden Dampf. Nach Deville und Troost ist der Dampf des Peroxyds bei verschiedenen Temperaturen in folgender Weise zusammengesetzt.

Tabelle über die Zusammensetzung des Stickstoffperoxyds bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	100 ccm Stickstoffperoxyd enthalten	
	Stickstoffdioxyd NO_2	Stickstofftetroxyd N_2O_4
26,7°	20,00	80,00
60,2°	50,04	49,96
100,1°	89,23	20,77
135,0°	98,96	1,04
140,0°	100,00	0,00

Der Dampf des Stickstoffperoxyds hat einen erstickenden Geruch, ist aufserordentlich giftig, wirkt ätzend und färbt die Haut gelb, in ähnlicher Weise, wie dies die Salpetersäure thut. Bei der Einwirkung von Wasser verwandelt sich nämlich das Stickstoffperoxyd teilweise in Salpetersäure; in der Kälte entsteht dabei salpetrige Säure, in der Wärme Stickoxyd, so dafs wir diese Umsetzungen durch die Gleichungen

Stickstoffperoxyd ist sehr giftig.

$$2\,NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2;$$
$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO$$

ausdrücken können.

Bei 22° verflüssigt sich das Stickstoffperoxyd zu einer rotbraunen Flüssigkeit, welche beim weiteren Abkühlen immer heller, schliefslich ganz farblos wird. Eine Färbung scheint daher nur dem Stickstoffdioxyd

$$O{=}N{=}O$$

zuzukommen, in welchem das Stickstoffatom vierwertig auftritt: das Stickstofftetroxyd

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!N{-}N\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix},$$

in welchem der Stickstoff, wie in der Salpetersäure, fünfwertig ist, erscheint ebenso farblos, wie die reine Salpetersäure.

Stickstofftetroxyd, N_2O_4, bildet farblose, prismatische Krystalle, die bei — 9° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, welche bis 0° beständig ist. Höher erwärmt, färbt sich die Flüssigkeit erst schwach grünlichgelb, wird bei + 10° rein gelb, bei 15° orangerot und beim Siedepunkte (22°) braunrot, indem sich mit steigender Temperatur steigende Mengen des intensiv gefärbten Dioxyds bilden nach der Gleichung

Eigenschaften des Stickstofftetroxyds, N_2O_4.

$$N_2O_4 = 2\,NO_2.$$

Stickstoffperoxyd ist, wie die Salpetersäure, in welche es so leicht übergeht, ein starkes Oxydationsmittel; Metalle werden dadurch leicht oxydirt. Einige Metalle scheinen jedoch, wenn sie in fein verteiltem Zustande mit trockenem Stickstoffdioxyd zusammengebracht werden, die Fähigkeit zu besitzen, das Dioxyd als solches zu absorbiren. So nimmt z. B. nach Sabatier und Senderens das Kupfer etwa das Tausendfache seines Volumens an Stickstoffdioxyd bereits bei 30° auf und bildet damit unter spontaner Erwärmung eine braune Nitroverbindung. Nach Thomas wird das Stickstoffperoxyd auch von einigen wasserfreien Metallchloriden aufgenommen (vergl. bei Wismutchlorid).

Unter dem Namen rote, rauchende Salpetersäure, *Acidum nitricum fumans*, versteht man eine dunkelrote, kaum durchsichtige, dicke gelbe Dämpfe an der Luft ausstofsende Flüssigkeit, die keine reine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Salpetersäure und von Stickstoffdioxyd: sogenannter Untersalpetersäure (s. w. u.) darstellt. Sie findet als energisches Oxydationsmittel eine wenngleich beschränkte Anwendung (über ihre Darstellung vergl. S. 186).

Rote, rauchende Salpetersäure ist eine Zersetzung von Stickstoffdioxyd in Salpetersäure.

Stickstoffsesquioxyd, N_2O_3.

Synonyma: Stickstofftrioxyd, Salpetrigsäureanhydrid.

Molekulargewicht 75,50. Specifisches Gewicht: unbekannt. Prozentische Zusammensetzung: 63,12 Prozent Sauerstoff, 36,88 Prozent Stickstoff.

Bildung. Stickstoffsesquioxyd entsteht bei der Oxydation der untersalpetrigen Säure und des Hydroxylamins, sowie bei der Reduktion der Salpetersäure, z. B. durch Erhitzen von Salpetersäure mit Stärkemehl. Man gewinnt es durch Zersetzen konzentrirter Nitritlösungen (siehe unten bei salpetriger Säure) mit Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Wasser auf flüssiges Stickstofftetroxyd N_2O_4.

Darstellung. In eine 20 prozentige wässerige Natriumnitritlösung läfst man konzentrirte Schwefelsäure eintropfen, trocknet das entweichende Gas (welches auf die sonst üblichen Trockenmittel chemisch einwirkt) durch ein Rohr mit Calciumnitrat und ein sich daran anschliefsendes Rohr mit Phosphorpentoxyd und leitet das so ganz wasserfrei erhaltene, aus einem Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd bestehende Gas in eine auf — 20° abgekühlte Vorlage, wobei es sich zu flüssigem Stickstoffsesquioxyd verdichtet:

$$NO + NO_2 = N_2O_3.$$

Oder man kühlt 92 g Stickstofftetroxyd N_2O_4 auf — 20° ab und tropft aus einem zur feinen Spitze ausgezogenen Hahntrichter 45 ccm Wasser zu. Es bilden sich zwei grüne Schichten; man erwärmt allmählich auf + 28°, wobei ein braunes Gasgemisch entweicht, welches in der schon beschriebenen Weise getrocknet und verdichtet wird.

Eigenschaften. Das Stickstoffsesquioxyd bildet bei sehr niedrigen Temperaturen eine rein indigoblaue, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche auch bei — 82° noch nicht erstarrt. Sie ist nur in einer Kältemischung beständig und zersetzt sich, sobald man sie aus der Kältemischung herausnimmt. Schon bei — 10° beginnt die äufserst flüchtige Flüssigkeit Spuren dieser Zersetzung zu zeigen, indem ihre indigoblaue Farbe in Schmutzigblau übergeht. Bei — 2° beginnt sich Stickoxyd NO zu entwickeln, indem flüssiges Stickstofftetroxyd zurückbleibt:

$$2\,N_2O_3 = N_2O_4 + 2\,NO.$$

Erwärmt man das Stickstoffsesquioxyd rasch, so gerät es in heftiges Sieden, und die entwickelten roten Dämpfe bestehen aus einem Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffperoxyd. In eiskaltem Wasser löst sich Stickstoffsesquioxyd zu einer blauen Flüssigkeit.

Salpetrige Säure, HNO_2.

Synonyma: Acidum nitrosum; acide nitreux (franz.); nitrous acid (engl.); Азотистая кислота *(asotistaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht 46,69. Prozentische Zusammensetzung: 68,02 Prozent Sauerstoff, 29,84 Prozent Stickstoff, 2,14 Prozent Wasserstoff.

Bildung.

Eine wässerige, aber gleichzeitig Salpetersäure enthaltende Lösung von salpetriger Säure wird gewonnen, wenn man Stickstoffdioxyd, oder die Dämpfe, die beim Erwärmen von Arsenigsäureanhydrid oder von Stärke mit Salpetersäure entstehen (Gemenge von Stickstoffdioxyd und Salpetrigsäureanhydrid), in kaltes Wasser leitet. Bei gelindem Erwärmen zersetzt sich diese Lösung unter Entwickelung von Stickstoffoxyd. Die Salze der salpetrigen Säure entstehen beim vorsichtigen Schmelzen gewisser salpetersaurer Salze unter Entwickelung von Sauerstoff:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2.$$

Salpetrigsaures Ammonium findet sich in geringer Menge in der atmosphärischen Luft, im Regenwasser und in vielen Quellwässern.

Eigenschaften der salpetrigen Säure und der Nitrite.

Die salpetrige Säure ist nur in wässeriger Lösung und in ihren Salzen bekannt, von denen namentlich das aus Chilisalpeter leicht darstellbare Natriumsalz wegen seiner technischen Bedeutung für die Farbenindustrie und das durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnete Silbersalz zu merken ist. Auch einige Doppelsalze der salpetrigen Säure haben wegen ihrer Unlöslichkeit analytische Verwendung gefunden. Lösungen der freien salpetrigen Säure zeigen im konzentrirten Zustande blaue Farbe, sind nur in der Kälte beständig und zeichnen sich selbst bei sehr grofser Verdünnung durch einen eigentümlichen, an Essigsäure erinnernden Geruch aus. Sie bläuen Jodkaliumstärkepapier sofort sehr intensiv und verwandeln primäre aromatische Basen (siehe unten bei Ammoniak) in Diazoverbindungen.

Sehr bemerkenswert ist, dafs solche wässerige Lösungen von salpetriger Säure nicht nur oxydirend, sondern auch reduzirend, also sauerstoffentziehend zu wirken vermögen, indem sich die salpetrige Säure durch Addition eines nascirenden Sauerstoffatoms in Salpetersäure umwandelt:

$$HNO_2 + O = HNO_3.$$

So gehen z. B. die in Salpetersäure ganz unlöslichen Superoxyde des Bleies und des Mangans bei Gegenwart von salpetriger Säure sofort in der Kälte in Lösung, indem sie sich durch die Reduktionskraft der salpetrigen Säure in Bleioxyd bezw. Manganoxydul verwandeln und eine angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat, welche eine intensiv violette Färbung besitzt, wird durch salpetrige Säure sofort zu Mangan-

oxydulsalz reduzirt und entfärbt. Die letztgenannte Reaktion ist besonders zur mafsanalytischen Bestimmung der salpetrigen Säure geeignet.

Erkennung und Bestimmung.

Die blaue Diphenylaminreaktion (S. 170) liefert die salpetrige Säure noch schneller und intensiver als die Salpetersäure. Eine charakteristische Reaktion der salpetrigen Säure, welche weder die Salpetersäure noch irgend ein anderer bekannter Körper zeigt, welche also der salpetrigen Säure ganz ausschliefslich zukommt, ist die Bildung von Diazoverbindungen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre aromatische Basen. Will man diese Reaktion zur Erkennung von Spuren salpetriger Säure, z. B. in Trinkwasser, verwenden, so versetzt man sie mit einer salzsauren Lösung von p-Amidobenzoesäureester und giebt nach einigen Minuten 1-8-Amidonaphtol-4-6-disulfosäure hinzu. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure entsteht eine leuchtend bordeauxrote Färbung. Die Überführung der salpetrigen Säure in diesen sehr farbkräftigen Azofarbstoff gestattet noch ganz minimale Mengen von Nitritstickstoff, wie sie in verunreinigten Gebrauchswässern sehr häufig vorkommen (0,01 g bis 1,00 g Nitritstickstoff im Kubikmeter), nicht nur mit Sicherheit zu erkennen, sondern auch kolorimetrisch zu bestimmen. Zu diesem Zwecke stellt man sich Vergleichslösungen von bekanntem Gehalte aus reinem Natriumnitrit her.

Gasometrische Bestimmung.

Eine gasometrische Bestimmung der salpetrigen Säure besteht darin, dafs man eine gewogene Probe mit Ferrocyankalium und Essigsäure zusammenbringt und das Volumen des entwickelten Stickoxyds (siehe unten) mifst. Nach einem ähnlichen Princip ermittelt man volumetrisch die Menge des wirksamen Stickstoffs in Sprengstoffen.

Stickoxyd, NO.

Synonyma: Stickstoffoxyd, Stickstoffmonoxyd, Oxyde d'azote (franz.); Азотистая окись *(asotistaja okisj, russ.).*

Molekulargewicht NO = 29,81. Schmelzpunkt — 150°. Siedepunkt — 142°. Dichte des gasförmigen Stickoxyds (Luft = 1) 1,039. Prozentische Zusammensetzung: 53,26 Prozent Sauerstoff, 46,74 Prozent Stickstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Stickoxyd liefern 50 ccm Stickgas und 50 ccm Sauerstoffgas.

Bildung.

Das Stickoxyd bildet sich bei Reduktion der höheren Oxyde des Stickstoffs durch Kohle, Phosphor, Schwefel, Schwefeldioxyd, Metalle, organische Substanzen u. s. w.; in reichlicher Menge erhält man es beim Schütteln von Ferrocyankaliumlösung mit Natriumnitrit und Essigsäure oder beim Eintropfen von 20 prozentiger Natriumnitritlösung in eine Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure, sowie bei der Einwirkung von metallischem Quecksilber auf nitrose Schwefelsäure oder auf eine Lösung von Natriumnitrit in konzentrirter Schwefelsäure.

Darstellung.

Zur Darstellung des Stickoxyds beschickt man die Kugel eines Kipp'schen Apparates (S. 91) mit Kupferschnitzeln und füllt den Apparat mit verdünnter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,20. Das im gleichmäfsigen Strome entwickelte Gas wird in einer Waschflasche mit konzentrirter Schwefelsäure getrocknet.

Physikalische Eigenschaften.

Das Stickoxyd ist ein farbloses, vollkommenes Gas, welches sich nur unterhalb seiner kritischen Temperatur — 93,5° verflüssigen läfst und dann bei — 142° unter gewöhnlichem Luftdrucke siedet (Ladenburg). Reines Wasser nimmt nach Bunsen bei 0° etwa ein Drittel seines Volumens von dem Gase auf (nach neueren Angaben weniger). In Salzlösung sowie in konzentrirter Schwefelsäure ist Stickoxyd nicht löslich.

Chemische Eigenschaften.

Die bemerkenswerteste chemische Eigenschaft des Stickoxyds ist seine Fähigkeit, bereits bei gewöhnlicher Temperatur das Sauerstoffmolekül zu spalten. Sobald Stickoxyd mit Sauerstoffgas oder mit Luft in Berührung kommt, so nimmt das farblose Gas sofort eine rotbraune Färbung an und absorbirt ohne Vermehrung seines Volumens sein halbes Volumen Sauerstoff:

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2.$$

Erkennung und Abscheidung.

Eisenoxydulsalzlösungen absorbiren in der Kälte unter Dunkelbraunfärbung grofse Mengen des Gases und geben sie beim Erhitzen wieder ab. Die Menge des in Eisenvitriollösung gelösten Stickoxyds entspricht bei + 8° etwa der Formel $3\,FeSO_4 + 2\,NO$, variirt aber stark mit der Temperatur.

Stickoxyd besitzt gleichzeitig reduzirende und oxydirende Eigenschaften.

Dieses Verhalten des Stickoxyds ist schon von Priestley benutzt worden, um den Sauerstoff aus der Luft zu entfernen. Noch heute dient Stickoxyd zur Erkennung kleiner Mengen von Sauerstoff in Gasgemischen, da die auftretende Farbenänderung sehr charakteristisch ist. Auch beim Einleiten in konzentrirte Salpetersäure wird das Stickoxyd oxydirt; man erhält rote rauchende Salpetersäure. Andererseits vermag das Stickoxyd selbst Oxydationswirkungen auszuüben: es unterhält die Verbrennung einiger Körper. Angezündete Kohle und Phosphor, sowie Magnesium verbrennen darin mit grofsem Glanze, angezündeter Schwefel dagegen erlischt darin. Mit Wasserstoffgas vermischt und mit einem brennenden Körper berührt, brennt es mit einer grünlichen Flamme, indem sich dabei Wasser bildet und Stickstoff frei wird; mit Schwefelkohlenstoff gemengt, brennt es mit einer grofsen, bläulichweifsen, schön leuchtenden Flamme ohne Explosion ab. Das Licht einer solchen Flamme ist sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen und hat daher ab und zu technische Verwendung gefunden.

Stickoxydul, N_2O.

Synonyma: Stickstoffoxydul, Lustgas, Lachgas.

Molekulargewicht $N_2O = 43{,}74$. Schmelzpunkt — 115°. Siedepunkt — 87°. Specifisches Gewicht des flüssigen Stickoxyduls 0,9369 bei 0°; des gasförmigen auf Wasserstoff = 1 bezogen 43,95, auf Luft = 1 bezogen 1,530. Prozentische Zusammensetzung nach dem Gewicht: 63,70 Prozent Stickstoff, 36,30 Prozent Sauerstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Stickoxydul geben 100 ccm Stickstoff und 50 ccm Sauerstoff.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Das Stickoxydul bildet sich auf mehrfache Weise durch Reduktion der höheren Oxyde des Stickstoffs, so z. B. durch Reduktion der salpetrigen Säure (bei Gegenwart von viel Wasser) mittels überschüssiger schwefliger Säure; ferner durch Reduktion des Stickoxyds mittels schwefligsaurer Salze; durch Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure, oder besser einem Gemenge von verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure. Auch verdünnte Salpetersäure und schweflige Säure liefern unter Umständen Stickoxydul. Am reinsten und leichtesten erhält man es durch Erhitzen des Ammoniumnitrats (salpetersauren Ammoniums), welches dabei geradeauf in Stickoxydul und Wasser zerfällt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen:

$$(NH_4)NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Eigenschaften.

Das Stickoxydul ist ein Gas, welches in einigen Eigenschaften mit dem Sauerstoffgase sehr grofse Ähnlichkeit zeigt, durch andere Eigenschaften aber sich sehr wesentlich davon unterscheidet. Es ist farblos, schwerer als atmosphärische Luft und besitzt einen eigentümlichen, nicht unangenehmen süfslichen Geruch und Geschmack. Entsprechend seinem gröferen Molekulargewichte siedet das Stickoxydul um 55° höher als das Stickoxyd. Im flüssigen Zustande ist das Stickoxydul durch ein aufserordentlich geringes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet und erstarrt bei — 115°, also 28° unter seinem Siedepunkte, zu einem festen krystallinischen Körper. Zu den Gasen im engeren Sinne (S. 24) gehört das Stickoxydul nicht mehr, da es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Druck verdichten läfst (kritische Konstanten des Gases siehe S. 25). Bei 0° beträgt der Verdichtungsdruck des Stickoxyduls 36 Atmosphären.

In Wasser, namentlich in kaltem, ist es ziemlich löslich und erteilt diesem seinen Geschmack und Geruch. Von warmem Wasser wird es weniger leicht aufgenommen, und wird daher bei seiner Darstellung zweckmäfsig über warmem Wasser oder Salzwasser aufgefangen.

Es unterhält die Verbrennung der Körper, und brennbare Körper wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Magnesium, Eisen verbrennen darin, angezündet, mit einem ähnlichen Glanze wie im Sauerstoffgase. Auch entflammt sich darin ein nur noch glimmender Span von selbst wieder, gerade so wie im Sauerstoffgase. Endlich giebt es auch, mit Wasserstoffgas gemischt, Knallluft, d. h. ein explosives Gasgemenge. Demungeachtet aber bietet die Unterscheidung des Stickoxydulgases vom Sauerstoffgase keine Schwierigkeit dar. Abgesehen nämlich von seiner Verdichtbarkeit, seinem höheren Volumgewichte und seiner viel bedeutenderen Löslichkeit in Wasser, giebt das Stickoxydulgas, mit Stickoxydgas gemengt, keine rotgelben Dämpfe von Stickstoffdioxyd, sondern bleibt farblos, während freies Sauerstoffgas, mit Stickoxydgas gemengt, sich sogleich gelbrot färbt.

Das Stickoxydulgas kann eingeatmet werden, es ist respirabel, dabei wirkt es aber eigentümlich berauschend und erzeugt einen Zustand von Trunkenheit, der meist von sehr angenehmen Hallucinationen, ausgelassener Fröhlichkeit, Lachlust und rasch wechselndem Ideenfluge begleitet ist. Wegen dieser Wirkungen wurde das Gas auch wohl **Lustgas** genannt und wird (von Zahnärzten) als Anästhetikum benutzt. Länger eingeatmet, bringt es Stupor, Gefühllosigkeit, bei Einzelnen auch wohl heftige Gefäfs- und Nervenaufregung, bis zu maniakalischen Anfällen sich steigernd, hervor.

Es ist respirabel und wirkt berauschend.

Der Umstand, dafs das Stickoxydul die Verbrennung leicht entzündlicher Körper unterhält und sich von allen andern Oxyden des Stickstoffs dadurch unterscheidet, dafs es ohne sofortige Vergiftungserscheinungen eingeatmet werden kann, hat zu einer sehr verhängnisvollen Anschauung geführt, die manches Opfer an Menschenleben forderte und erst in neuester Zeit als irrig erkannt wurde. Man glaubte nämlich, das Stickoxydul, welches etwa doppelt so viel Sauerstoff als die Luft enthält, wirke bei der Atmung wie eine recht sauerstoffreiche Luft, indem man die Begriffe eines mechanischen Gemenges und einer chemischen Verbindung nicht streng voneinander schied. Erst die traurigen Folgen, welche sich zeigten, als man in guten Apparaten unter Fernhaltung der Luft reines Stickoxydulgas einatmen liefs, brachten zu der Erkenntnis, dafs das Stickoxydul, abgesehen von seinen berauschenden und betäubenden Eigenschaften, hinsichtlich seiner Atembarkeit nicht mit dem Sauerstoff, sondern mit dem Stickstoff oder noch mehr mit dem Kohlendioxyd vergleichbar ist. Wie Stickstoff und Kohlendioxyd, so ist auch das Stickoxydul respirabel, d. h. es läfst sich bequem einatmen, da es keine ätzenden Eigenschaften hat, die Atmungsorgane nicht angreift und keinen widerwärtigen Geruch oder Geschmack besitzt. Dagegen **unterhalten** diese drei Gase **die Atmung alle nicht**; sie können daher nur in Mischung mit Sauerstoffgas längere Zeit ohne Schaden eingeatmet werden. Wie beim Einatmen reinen Stickgases, so ersticken auch Menschen und Tiere beim Einatmen reinen Stickoxydulgases. Indessen ist hier noch ein bemerkenswerter Unterschied zu verzeichnen: während das Stickgas vom Körper gar nicht aufgenommen wird, wird das in Wasser leicht lösliche Stickoxydul in den Lungenalveolen vom Blute absorbirt, tritt in den Blutkreislauf ein und vermag so seine anästhetischen und hypnotischen Wirkungen zu entfalten. Daher ist es bei der Einatmung von Stickoxydul noch viel notwendiger, für gleichzeitige reichliche Sauerstoffzufuhr zu sorgen, als bei der Einatmung von Stickgas. In dieser Hinsicht erinnert das Verhalten des Stickoxyduls an dasjenige der Kohlensäure, welche, wie wir später sehen werden, ebenfalls vom Blute sehr leicht absorbirt wird und auch anästhesirende Eigenschaften besitzt.

Stickoxydul vermag jedoch die Atmung nicht zu unterhalten.

Leitet man Stickoxydul durch ein stark glühendes Rohr, so liefert es Stickgas und Sauerstoffgas. Nach der Gleichung

Zersetzungen des Stickoxyduls.

$$2\,N_2O = 2\,N_2 + O_2$$

bilden sich dabei aus zwei Volumen Stickoxydul zwei Volume Stickgas und ein Volum Sauerstoffgas, also z. B. aus 100 ccm Stickoxydul 100 ccm Stickgas und 50 ccm Sauerstoffgas. Derartige Volumveränderungen, welche uns jetzt im Lichte der Atomlehre ganz selbstverständlich erscheinen, verursachten seiner Zeit grofses Erstaunen bei den Experimentatoren und sind zu Demonstrationen aufserordentlich geeignet. Bringt man z. B. in ein abgeschlossenes Volumen Stickoxydulgas ein Stück glühende Holzkohle, so läfst sich, da das nach der Gleichung

$$2\,N_2O + C = 2\,N_2 + CO_2$$

gebildete Kohlendioxyd von Ätzkalilauge schnell absorbirt wird, sehr leicht zeigen, dafs das gebildete Stickgas nach dem Erkalten genau den gleichen Raum einnimmt, wie das angewandte Stickoxydulgas.

Läfst man Stickoxydul über bis zur Rotglut erhitztes Kalihydrat streichen, so entweicht Ammoniak und es hinterbleibt Kaliumnitrat bezw. Kaliumnitrit.

Untersalpetrige Säure, $H_2N_2O_2$.

Synonyma: Nitrosylsäure, Acidum subnitrosum.

Molekulargewicht $H_2N_2O_2$ = 61,62. Prozentische Zusammensetzung: 51,54 Prozent Sauerstoff, 45,22 Prozent Stickstoff, 3,24 Prozent Wasserstoff.

Bildung. Die Salze der untersalpetrigen Säure oder die Hyponitrite bilden sich durch Reduktion von Nitriten (z. B. mit Natriumamalgam oder Eisenhydroxydul) und durch Oxydation von Hydroxylamin (z. B. mit Benzolsulfochlorid) bei Gegenwart von Alkalien; die freie Säure entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydroxylamin:

$$HO.NO + H_2N.OH = HO.N{=}N.OH + H_2O.$$

Darstellung. Zur Bereitung freier untersalpetriger Säure stellt man eine Lösung von trockenem Chlorwasserstoffgas in absolut wasserfreiem Äther her und fügt unter Kühlung in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz reines trockenes Silberhyponitrit hinzu, so lange als nach der Gleichung

$$Ag_2N_2O_2 + 2\,HCl = H_2N_2O_2 + 2\,AgCl$$

das gelbe Hyponitrit sich in weifses, käsiges Chlorsilber verwandelt. Wenn aller Chlorwasserstoff verschwunden ist, so filtrirt man durch ein trockenes Filter rasch und läfst den Äther unter sorgfältiger Fernhaltung von Feuchtigkeit in einem trockenen Luftstrome im luftverdünnten Raume bei niedriger Temperatur (Eis oder Kältemischung) verdunsten. Die untersalpetrige Säure hinterbleibt in Form weifser Krystallblättchen.

Eigenschaften. Die untersalpetrige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Öl, welches beim Abkühlen sofort zu einer weifsen, aus Blättchen bestehenden Krystallmasse erstarrt. Diese Krystalle sind leicht löslich in Äther, aber sehr schwer löslich in Petroläther; aus der ätherischen Lösung fällt die Säure in Gestalt eines in der Kälte-

mischung zu Blättchen erstarrenden Öles. Die Säure ist sehr explosiv und aufserordentlich zersetzlich: schon beim Reiben mit dem Glasstabe bei gewöhnlicher Temperatur tritt Verpuffung ein, ebenso beim Zusammenbringen mit Ätzalkalien. Dies Verhalten deutet darauf hin, dafs in der untersalpetrigen Säure zwei Stickstoffatome in doppelter Bindung miteinander stehen, entsprechend der Formel

$$(HO)N{=}N(OH),$$

denn wir kennen eine grofse Reihe wichtiger organischer Stickstoffverbindungen, die Diazoverbindungen (S. 145), welche ebenfalls sehr explosiv sind und zweifellos zwei Stickstoffatome in doppelter Bindung enthalten. Die Zersetzung der untersalpetrigen Säure wird auch durch die Gegenwart saurer Dämpfe, z. B. durch die Gegenwart kleiner Mengen von Salzsäure, sehr beschleunigt. In Wasser löst sich die untersalpetrige Säure in jedem Verhältnisse, und diese Lösungen sind viel beständiger als die wasserfreie Säure, wenigstens lassen sie sich bei 0° einige Zeit aufbewahren. Die Gefrierpunktserniedrigung, welche das Wasser durch die Auflösung der Säure erleidet, entspricht dem Molekulargewichte $H_2N_2O_2$, welches auch durch Reduktion zu Hydrazin (S. 192) sowie durch die Untersuchung des Äthylesters und des Benzylesters (über den Begriff Ester vergl. bei Kohlenstoff) bestätigt worden ist.

Hyponitrite. Die untersalpetrige Säure bildet zwei Reihen von Salzen und ist darin als eine schwache Säure der Kohlensäure analog. Ebenso wie das Natriumkarbonat Na_2CO_3, so reagirt auch das Natriumhyponitrit:

$$NaON{=}NONa$$

stark alkalisch, das Mononatriumhyponitrit:

$$NaON{=}NOH$$

Nachweis der untersalpetrigen Säure. dagegen auf Lackmus kaum mehr alkalisch, auf Phenolphtaleïn völlig neutral. Das wichtigste Salz der untersalpetrigen Säure ist das gelbe Silbersalz $Ag_2N_2O_2$, welches durch Schwerlöslichkeit und Beständigkeit ausgezeichnet ist (vergl. bei Silber) und daher zum Nachweis der untersalpetrigen Säure dient.

Zersetzung. Bei der Explosion der untersalpetrigen Säure zerfällt sie in Wasser, Stickgas und Sauerstoffgas. Bei der langsamen Zersetzung wässeriger Lösungen bildet sich Stickoxydul:

$$H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O,$$

aber daneben entsteht auch etwas salpetrige Säure und Ammoniak.

Isountersalpetrige Säure. Bereits beim Sauerstoff und beim Wasserstoff haben wir gelernt, dafs ein und derselbe Körper in verschiedenen Formen auftreten kann: wir haben den metallischen Wasserstoff H, wie er als Legirung z. B. im Palladiumwasserstoff vorliegt, von dem Wasserstoffgase H_2 streng geschieden, und gesehen, dafs das Ozon O_3 ganz andere Eigenschaften besitzt, als das Sauerstoffgas O_2, dieses wieder andere als der aktive Sauerstoff *in statu nascendi* O. Wir haben diese verschiedenen, aber gleich zusammengesetzten Körper als polymer bezeichnet, weil sie sich durch ihre Molekulargröfse, also durch die Anzahl der Atome im Molekül, von einander unterscheiden. Bei der untersalpetrigen Säure tritt uns ein anderer Fall entgegen: aus einer organischen

Verbindung, dem Nitrourethan, $C_3H_6O_4N_2$, läfst sich eine andere Säure, $H_2N_2O_2$, gewinnen, welche nicht nur dieselbe prozentische Zusammensetzung, sondern auch die gleiche Molekulargröfse hat, wie die untersalpetrige Säure. Solche Verbindungen, welche sich lediglich durch die Lagerung der Atome im Molekül voneinander unterscheiden, bezeichnet man als isomer (vom griechischen *ἴσος*, *isos*, gleich, und *μέρος*, *meros*, der Teil). Die isountersalpetrige Säure zerfällt auch leicht in Wasser und Stickoxydul und verpufft beim Zusammenbringen mit Ätzalkalien, ist aber gegen Säuren beständiger als die untersalpetrige Säure. Die Isoverbindung liefert kein schwer lösliches Silbersalz, aber ein unlösliches Merkurisalz (vergleiche bei Quecksilber). Wahrscheinlich kommen den beiden Verbindungen folgende Formeln zu:

Isomerie.

```
(HO)N          (HO)N
    ||             ||
(HO)N              N(OH)
```

Die beiden geometrisch isomeren Formen der untersalpetrigen Säure.

Geometrische und Strukturisomerie.

Wie man sieht, haben diese beiden Formeln nicht nur gleich viele Atome, sondern in ihnen kommen auch ganz die nämlichen Atomgruppen vor; nur die räumliche Anordnung dieser Atomgruppen ist eine verschiedene. Derartige Verbindungen nennt man geometrisch isomer oder stereoisomer. Bei der untersalpetrigen Säure und ihrer isomeren Form ist diese geometrische Isomerie nicht mit voller Sicherheit bewiesen, aber bei vielen Kohlenstoffverbindungen spielt die geometrische Isomerie eine sehr wichtige Rolle. Körper, welche isomer, aber nicht geometrisch isomer sind, werden als strukturisomer bezeichnet. Wenn z. B. ein „Nitramid" existenzfähig wäre, so würde dieses mit der untersalpetrigen Säure strukturisomer sein:

$H_2N{-}NO_2$ Nitramid $(HO)N{=}N(OH)$ untersalpetrige Säure.

Chemische Technik und Experimente mit den Oxyden und Hydroxyden des Stickstoffs.

Beweis, dafs sich durch Einwirkung von elektrischen Funken auf ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff Salpetersäure bildet.

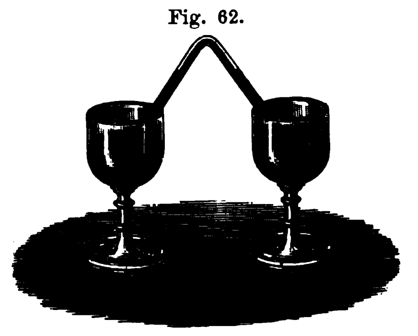
Dafs sich Stickstoff und Sauerstoff durch den elektrischen Funken bei Gegenwart von Wasser und einer starken Basis zu Salpetersäure verbinden können, läfst sich durch nachstehenden Versuch zeigen:

Eine U-förmig gekrümmte, mit Quecksilber gefüllte Glasröhre (Fig. 62) stellt man mit ihren beiden offenen Enden in zwei mit Quecksilber gefüllte Gläser, und läfst in den oberen Teil der U-förmigen Röhre eine gewisse Menge von Luft und etwas durch Lackmuslösung blau gefärbtes Wasser treten. Man läfst nun mit Hülfe der Holtzschen Influenzmaschine oder mittels Induktors eine Reihe elektrischer Funken durch die in der Glasröhre enthaltene Luft schlagen, wobei sich die Lackmustinktur durch Bildung von Salpetersäure rötet. Erheblich mehr Salpetersäure, freilich im gebundenen Zustande, bildet sich, wenn man den Apparat statt mit blau gefärbtem Wasser mit Kalilauge oder mit wässerigem Ammoniak beschickt. Die Lauge enthält dann nach der Entladung Nitrat und Nitrit, was sich z. B. durch Indigolösung nachweisen läfst, nachdem man die Lauge mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt hat. Bei der Verpuffung von 20 ccm Knallgas mit 10 ccm Luft in einem starkwandigen, unter Quecksilber mit Kautschukstopfen verschlossenen Explosionsrohre werden nur 9 ccm Luft wiedergewonnen; ein Zehntel der angewandten Luftmenge geht dabei in Salpetersäure über.

Die Bildung von Salpetersäure bei der Verbrennung des Wasserstoffgases im Sauerstoffgase unter Mitwirkung der Luft läfst sich in folgender Weise

anschaulich machen. Man füllt einen etwa zwei Liter fassenden Glaskolben mit reinem Sauerstoffgase, und senkt in denselben eine mit ihrem unteren Ende nach aufwärts gebogene und in eine feine Spitze mündende Gasleitungsröhre, aus welcher Wasserstoffgas ausströmt, welches man anzündet. Sobald sich das nun im Kolben befindliche Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserdampf mit atmosphärischer, von aufsen eindringender Luft (welche den nötigen Stickstoff liefert) mischt, färbt sich der Inhalt des Kolbens von gebildeter salpetriger Säure gelblich und das gebildete Wasser rötet Lackmus, entfärbt Indigolösung und giebt überhaupt die charakteristischen Reaktionen der Salpetersäure.

Fig. 62.

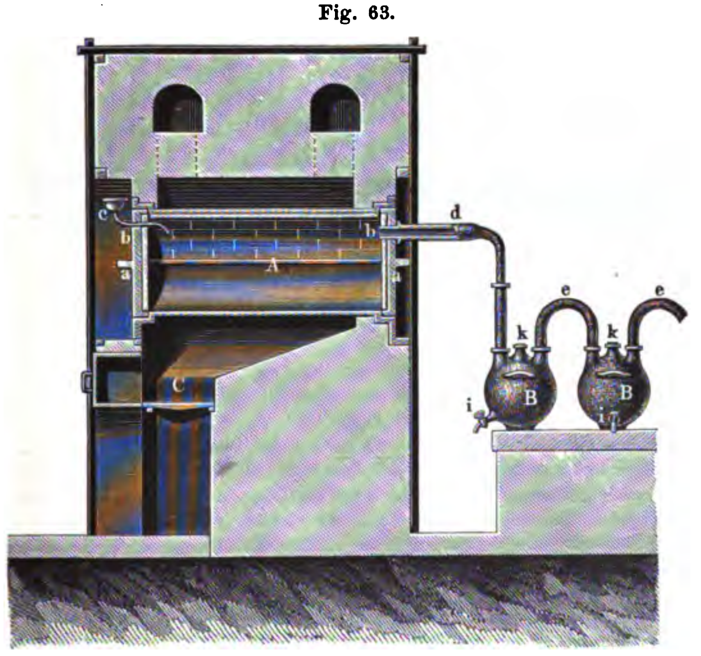


Salpetersäure aus Luft nach Cavendish.

Darstellung der Salpetersäure im Grofsen.

Zur Darstellung gröfserer Mengen von Salpetersäure würde es nicht zweckmäfsig sein, den Chilisalpeter (vergl. bei Natrium), der das Ausgangsmaterial der gesamten Salpetersäureindustrie bildet, erst in Kaliumnitrat umzuwandeln, bevor man zu der Destillation mit Schwefelsäure schreitet.

Fig. 63.



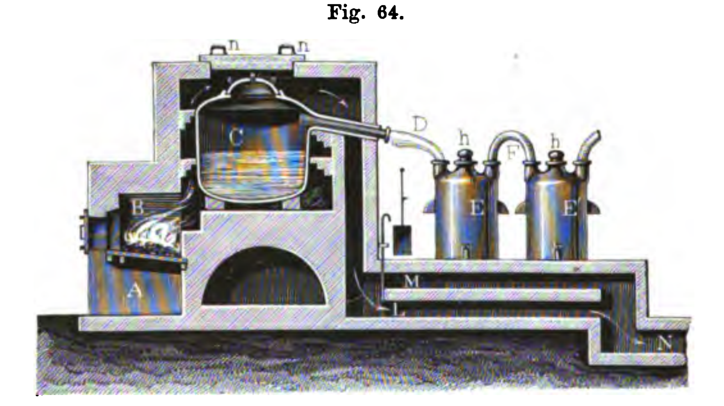
Technische Darstellung von Salpetersäure in einer cylindrischen Retorte.

Trotzdem ist lange Zeit nicht das Natriumnitrat, sondern das teurere Kaliumnitrat auch für die Technik das Ausgangsmaterial für Salpetersäuredarstellung geblieben, denn Kaliumnitrat hat eine grofse Krystallisationsfähigkeit und

war stets leicht in reinem Zustande zu haben, während der Chilisalpeter sehr unrein in den Handel kam. Erst neuerdings hat man gelernt, reines Natriumnitrat aus dem rohen Chilisalpeter herzustellen, und verwendet ihn seitdem auch zur Darstellung der Salpetersäure im Grofsen fast ausschliefslich. Will man eine ganz reine Salpetersäure erhalten, so ist aber die Verwendung reinster Materialien ein Haupterfordernis. Die bei der ersten Destillation gewonnene Säure ist nie ganz frei von Wasser und häufig auch durch Chlor oder Jod (aus dem Chilisalpeter) und niedere Oxyde des Stickstoffs verunreinigt, was man schon an der Farbe erkennt: eine chlorfreie, niedere Oxyde des Stickstoffs enthaltende Salpetersäure sieht gelb aus, während die Chlorverbindungen der konzentrirten Säure eine rote Farbe zu erteilen pflegen.

Man benutzt entweder liegende cylindrische Retorten, wie sie die Fig. 63 (a. v. S.) darstellt, oder bauchige Blasen (Fig. 64). Erstere werden nur mit dem Natronsalpeter beschickt, dann verschlossen und besitzen daher einen Fülltrichter *c* zum nachträglichen Zugeben der Schwefelsäure. Besondere Kautelen

Fig. 64.



Technische Darstellung der Salpetersäure in einer Blase.

sind notwendig, wenn man eine wasserfreie Säure (98 bis 100 Proz.) herstellen will, wie sie von der Technik jetzt durch Destillation im luftverdünnten Raume geliefert wird. In allen Fällen sammelt man die Säure, eventuell nach vorheriger Kühlung durch thönerne Schlangenrohre, in thönernen Ballons (*BB* auf Fig. 63, *EE* auf Fig. 64).

Darstellung der Salpetersäure im Kleinen.

Zur Darstellung der Salpetersäure im Kleinen bringt man gleiche Gewichtsteile gepulverten und getrockneten Salpeters und konzentrirter Schwefelsäure derart in eine gläserne Retorte, die zweckmäfsig mit durch einen Glasstöpsel verschliefsbarem Tubulus versehen ist, dafs man zuerst den Salpeter in die Retorte giebt und hierauf durch eine in den Tubulus gesetzte Trichterröhre die Schwefelsäure eingiefst. Die Retorte wird nun mit einer geräumigen Vorlage, in welche der Hals der Retorte am besten bis in die Mitte reicht, versehen und unter guter Abkühlung, sowie es Fig. 65 ohne weitere Erklärung genügend veranschaulicht, bei anfangs gelindem, dann verstärktem Feuer destillirt, solange noch wenig gefärbte Säure übergeht. Steigert man gegen das Ende der Operation die Temperatur bis zum Schmelzen des Rückstandes, so zersprengt die geschmolzene Salzmasse die Retorte beim Erkalten fast immer. Um in diesem Falle die Retorte zu retten, mufs man in dieselbe vor dem vollständigen Erkalten in kleinen Partien heifses Wasser giefsen und so das Salz teilweise lösen.

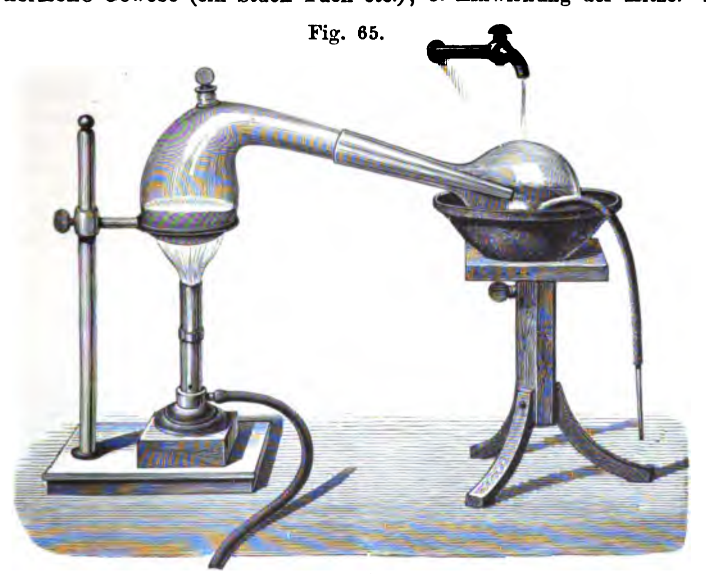
Um die so gewonnene, von Stickstoffdioxyd gelb gefärbte Salpetersäure von dieser, und überhaupt von den niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs zu befreien, leitet man durch die noch warme Säure einen Strom trockener Kohlensäure, welche die salpetrige Säure etc. austreibt, und die Säure dadurch farblos macht.

Mit Salpetersäure lassen sich zur Erläuterung ihrer Eigenschaften folgende Versuche anstellen:

Experimente mit Salpetersäure.

1. Konstatirung der sauren Eigenschaften; 2. Einwirkung auf Wolle und tierische Gewebe (ein Stück Tuch etc.); 3. Einwirkung der Hitze. Daſs

Fig. 65.



Gewinnung von Salpetersäure im Kleinen.

sich die Salpetersäure bei schwacher Rotglühhitze in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser zerlegt, läſst sich folgendermaſsen veranschaulichen.

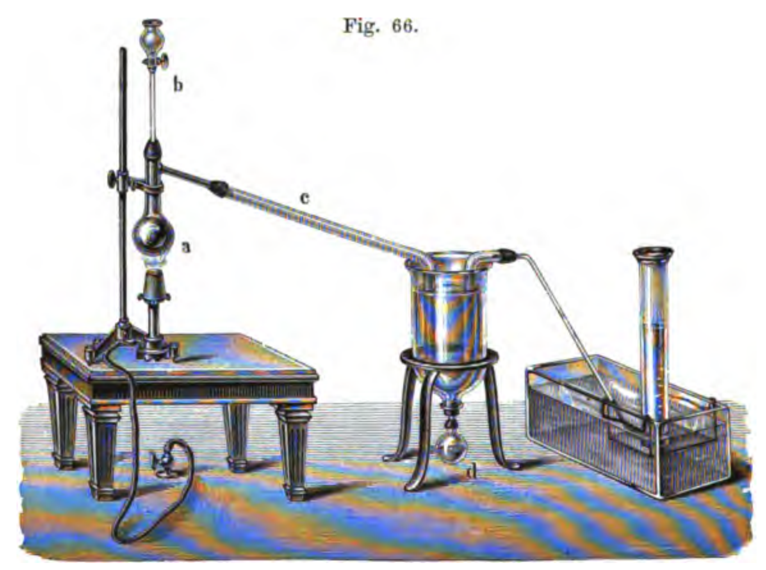
In den Hals des mit grob gepulvertem Bimsstein zum Teil gefüllten kleinen, mit einer seitlichen Abzugsröhre versehenen Platinkolbens *a* (Fig. 66, a. f. S.) ist mittels Gips die gläserne, nicht ganz bis auf den Boden reichende Tropfröhre *b* eingekittet, deren Kugel durch einen Hahn abgeschlossen werden kann. An die Abzugsröhre ist ebenfalls durch Gipskitt die Röhre *c* luftdicht angefügt, deren U-förmiger Teil an seinem unteren Buge mit einem kleinen Kölbchen *d* verbunden, im übrigen aber von kaltem Wasser umgeben ist. An das andere Ende der Röhre *c* ist eine Gasleitungsröhre angepaſst, welche unter die Brücke der pneumatischen Wanne führt, auf welcher ein mit Wasser gefüllter Glascylinder steht.

Man erhitzt nun den Platinkolben mittels eines kräftigen Gasbrenners, bis derselbe hellrot glüht, und läſst hierauf starke chlorfreie Salpetersäure tropfenweise aus der Tropfröhre durch Öffnen des Hahnes in den Kolben flieſsen. Alsbald entwickeln sich rotgelbe Dämpfe von Stickstoffdioxyd, welche, in der erkalteten U-Röhre verdichtet, sich in dem Kölbchen als braunes Liquidum (Stickstofftetroxyd) ansammeln, während in dem Glascylinder Sauerstoffgas in Blasen aufsteigt und, nach der Füllung desselben, an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen ist.

Kork- und Kautschukstopfen sind bei diesem Apparate ausgeschlossen, da sie durch Salpetersäure und Stickstoffdioxyd rasch zerstört werden.

4. Einwirkung des Lichtes; 5. Einwirkung auf Kohle, Phosphor, Schwefel, Kupfer, auf eine Legirung von Gold und Silber; 6. auf organische Stoffe: Entzündung des Terpentinöls durch Salpetersäure. Zur Anstellung dieses Versuches ist es am zweckmäfsigsten, ein Gemisch von höchst konzentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, sowie rektifizirtes, reines, zur Winterzeit vorher erwärmtes Terpentinöl anzuwenden und, um sich vor Verletzung zu

Fig. 66.



Zerlegung der Salpetersäure in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser.

schützen, das Terpentinöl mittels eines an einem langen Stiele befestigten Gefäfses in das Säuregemisch, welches sich in einem Porzellanschälchen befindet, zu giefsen; 7. Entfärbung der Indigolösung und 8. eigentümliche Färbung der Eisenvitriollösung durch Salpetersäure.

Darstellung roter rauchender Salpetersäure.

Seit die Darstellung der Salpetersäure durch die Anwendung der Vakuumdestillation verbessert worden ist, hört die Entstehung roter Dämpfe bei diesem Prozesse mehr und mehr auf. Nach älteren Vorschriften gewinnt man die rote, rauchende Salpetersäure durch Destillation von 200 g Salpeter und 100 g konzentrirter Schwefelsäure, oder durch Destillation von 100 g Salpeter, 3,5 g Stärkemehl und 100 g Schwefelsäure. Jetzt ist es aber bequemer, von der reinen Salpetersäure auszugehen und diese mit Reduktionsmitteln, wie Kohle, Schwefel, Stärke, oder Kieselguhr mit Formaldehyd, zu behandeln. Sehr rasch erhält man ohne Destillation eine stark durch Stickstoffperoxyd gefärbte, von sonstigen Verunreinigungen aber ganz freie Salpetersäure, wenn man der reinen Salpetersäure etwas Paraformaldehyd zusetzt (Vanino):

$$4\,HNO_3 + CH_2O = 4\,NO_2 + 3\,H_2O + CO_2.$$

Darstellung von Stickstofftetroxyd.

Um Stickstofftetroxyd in grösserer Menge darzustellen, füllt man eine schwer schmelzbare Glasretorte oder ein Verbrennungsrohr zu einem Drittel mit wohl ausgetrocknetem und gepulvertem salpetersaurem Blei und ver-

bindet mit einer Hofmannschen Vorlage (vergl. bei Schwefeldioxyd) oder einfach mit einer U-förmig gekrümmten, zu einer feinen, offenen Spitze ausgezogenen Röhre, die in ein Cylinderglas zu stehen kommt, in welchem sich eine Kältemischung befindet (Kochsalz oder Chlorcalcium und Schnee, oder Glaubersalz und verdünnte Schwefelsäure). Man erhitzt hierauf das Salz bis zur beginnenden Rotglut, wobei es in Bleioxyd, Sauerstoff und Stickstofftetroxyd zerfällt, welches letztere sich in der U-förmigen Röhre zu einer anfangs durch einen Gehalt an salpetriger Säure grünlichen Flüssigkeit verdichtet. Wechselt man die Vorlage, so sind die folgenden Partien farblos, und hierauf bildet sich eine reichliche Menge krystallisirten Oxyds. Dieses Verhalten erklärt sich daraus, dafs die ersten Partien gewöhnlich noch etwas Wasser aus dem Salze enthalten.

Wenn man bei diesem Experiment das offene Ende der U-Röhre mit einer Gasleitungsröhre verbindet, welche unter Wasser taucht, läfst sich auch hier das gleichzeitig entwickelte Sauerstoffgas auffangen. — Rationeller als die Darstellung aus Bleinitrat ist aber diejenige mit arseniger Säure (S. 172), die in einem einfachen Glaskolben ausgeführt werden kann und einer besonderen Apparatur nicht bedarf.



Darstellung von Stickoxyd.

Die Bildung des salpetrigsauren Ammoniums bei der Verbrennung des Wasserstoffs in atmosphärischer Luft erläutert man zweckmäfsig mittels des auf S. 121, Fig. 43 abgebildeten Apparates. Man läfst das Wasserstoffgas zwei bis drei Stunden lang brennen und prüft dann das in der Röhre *e* angesammelte Wasser. Es ist vollkommen neutral; schüttelt man es aber mit einer, durch Schwefelsäure angesäuerten, reinen Jodkaliumlösung, und hierauf mit Schwefelkohlenstoff, so nimmt letzterer von aufgelöstem, freiem Jod eine blafsrote Färbung an. Ebenso wird dadurch eine sehr verdünnte, schwach angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kalium entfärbt. (Empfindliche Reaktionen auf salpetrige Säure.)

Darstellung des Stickoxyds.

Das Stickoxyd erhält man in Ermangelung eines Kipp'schen Apparates am einfachsten durch Übergiessen von Kupferdrehspänen mit Salpetersäure von 1,2 Volumgewicht in dem Fig. 67 abgebildeten Apparate, und Auffangen des sich entwickelnden Gases über Wasser. Wenn die Kupfersalzlösung sehr konzentrirt wird, so läfst die Gasentwickelung nach; durch Nachgiefsen von Wasser, oder indem man die Salzlösung ab- und neue Salpetersäure zugiefst, wird sie wieder in lebhaften Gang gebracht.

Die Eigenschaften des Stickoxydgases können durch folgende Experimente erläutert werden:

Experimente mit Stickoxydgas.

1. Bildung roter Dämpfe bei der Berührung von Stickoxydgas mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas. Man füllt einen Cylinder mit Stickoxydgas, verschliefst die Mündung unter Wasser mit einer Glasplatte und stellt ihn, indem man ihn aus dem Wasser hebt, aufrecht. Wenn man über den Cylinder, bevor man die Glasplatte wegzieht, einen zweiten, gleich weiten, mit atmosphärischer Luft gefüllten Cylinder mit der Mündung nach

abwärts stellt, und dann die Glasplatte wegzieht, so lässt sich, indem sich die roten Dämpfe sehr bald durch beide Cylinder gleichmäfsig verteilen, durch dieses Experiment zugleich die Diffusion der Gase veranschaulichen. — Um Sauerstoff zu Stickoxydgas treten zu lassen, füllt man einen mit einer Tubulatur versehenen Ballon mit Stickoxydgas, und fügt ihn an einen Sauerstoff enthaltenden Gasbehälter luftdicht an. Läfst man hierauf unter einigem Drucke Sauerstoffgas in den Ballon einströmen, so färbt sich der Inhalt des Ballons dunkel rotgelb. Besonders instruktiv ist die Versuchsanordnung, welche Fig. 68 zeigt. Das untere Gefäfs wird mit Wasser angefüllt und mit etwas alkalischer Lackmuslösung oder Kongorotlösung gefärbt; das obere, welches auch etwas Wasser enthalten mufs, füllt man mit Stickoxyd. Dann läfst man durch *B* langsam Sauerstoff zutreten: es bilden sich rote Dämpfe, die vom Wasser so energisch absorbirt werden, dafs ein luftverdünnter Raum entsteht und das Wasser aus dem unteren Gefäfse durch das zur Spitze ausgezogene Rohr *A* springbrunnenartig emporsteigt. Dabei tritt Farbenwechsel (Lackmus: rot; Kongorot: blau) ein. Sorgt man dafür, dafs gegen Ende der Operation das Sauerstoffgas nur sehr allmählich zutritt, so gelingt es bei Anwendung reiner Gase, das gesamte Gasvolumen zur Absorption zu bringen. 2. Verbrennung einer stark glühenden Kohle und des Phosphors. 3. Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs mit glänzendem Lichte. Man bringt in einen mit Stickoxydgas gefüllten hohen Cylinder einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschliefst den Cylinder sogleich wieder mit einer Glasplatte, schüttelt zur Beförderung der Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs tüchtig durch einander, zieht dann die Glasplatte weg und nähert einen brennenden Span. Auch mittels einer mit Stickoxydgas gefüllten Flasche gelingt das Experiment ganz gut. 4. Das Stickoxydgas besitzt keine sauren Eigenschaften. Man fängt Stickoxyd in einem Cylinder über Quecksilber auf und läfst dann Lackmustinktur zu dem Gase treten. Ihre Farbe wird nicht verändert. Leitet man aber hierauf einige Blasen Sauerstoff ein, so wird sie sogleich gerötet. 5. Verhalten des Stickoxyds gegen Eisenvitriollösung. Man giefst in eine mit Stickoxydgas gefüllte Flasche etwas Eisenvitriollösung und schüttelt tüchtig um. Die Eisenvitriollösung färbt sich schwarz.

Fig. 68.



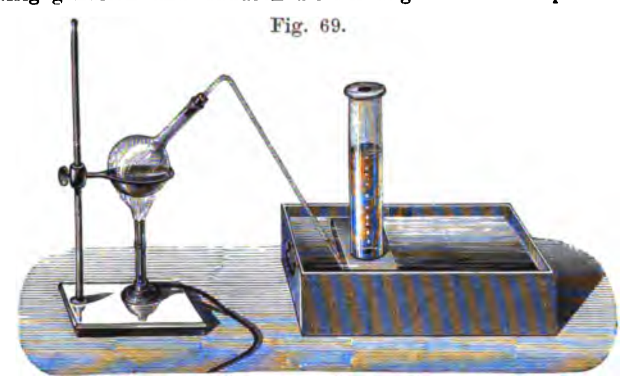
Umwandlung des Stickoxyds in Salpetersäure.

Die Darstellung des Stickoxydulgases wird in dem Apparate Fig. 69 vorgenommen.

Darstellung des Stickoxydulgases.

Zur Bereitung des salpetersauren Ammoniums trägt man zerstofsenes kohlensaures Ammonium in mit etwas Wasser verdünnte, chemisch reine und namentlich chlorfreie Salpetersäure ein, so lange noch Aufbrausen erfolgt, und setzt zuletzt noch einen kleinen Überschufs davon hinzu. Man verdampft die Auflösung, bis ein Tropfen auf einer kalten Glasplatte erstarrt, und zerschlägt die nach dem Erkalten sich bildenden festen Kuchen in Stücke. Es mufs stets geschmolzenes Salz angewendet werden. Die Hitze mufs mäfsig gehalten und dadurch die Bildung weifser Dämpfe vermieden

Fig. 69.



Darstellung von Stickoxydul.

werden. Das Gas wird über warmem Wasser oder über Salzwasser aufgefangen, da es von kaltem Wasser in erheblicher Menge aufgelöst wird.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Stickoxyduls können folgende Experimente angestellt werden:

Experimente mit Stickoxydulgas.

1. Verbrennung eines Spans, eines Kerzchens, einer Kohle etc. genau so wie beim Sauerstoffgase. 2. Brennender Schwefel erlischt darin, wenn er nicht stark erhitzt ist. 3. Vermischen von Stickoxydul mit Wasserstoffgas, und Anzünden des explosiven Gasgemenges wie beim Knallgase. 4. Unterscheidung des Stickoxyduls vom Sauerstoff: Stickoxydulgas und Stickoxydgas gemischt, geben keine rotgelben Dämpfe. 5. Um das Gas zum Behufe der Erprobung seiner Wirkung einzuatmen, sammelt man es in einem Kautschukbeutel von der Gröfse einer Rindsblase, der mit einem zollweiten, hölzernen Mundstück versehen ist.

Stickwasserstoffsäure, NH_3.

Synonyma: Stickstoffwasserstoffsäure, Azoimid.

Molekulargewicht $HN_3 = 42{,}79$. Siedepunkt $+ 37^0$. Prozentische Zusammensetzung nach dem Gewicht: 97,61 Prozent Stickstoff, 2,39 Prozent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Stickwasserstoffdampf geben 150 ccm Stickgas und 50 ccm Wasserstoffgas.

Bildung.

Stickwasserstoffsäure bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine eiskalte verdünnte wässerige Lösung von Hydrazin N_2H_4. Derivate der Stickwasserstoffsäure, bei denen das Wasserstoffatom durch kohlenstoffhaltige Atomgruppen ersetzt ist, erhält man aus sehr vielen

organischen Derivaten des Hydrazins. Namentlich die aus Säurederivaten des Hydrazins in dieser Weise erhaltenen Verbindungen spalten sich bei der Einwirkung von Alkalien unter Bildung stickwasserstoffsaurer Salze, welche mit verdünnter Schwefelsäure freie Stickwasserstoffsäure geben. Das Natriumsalz der Stickwasserstoffsäure erhält man auch durch Einwirkung von Stickoxydul auf die Natriumverbindung des Ammoniaks; eine Umsetzung, welche besonders geeignet ist, Aufschlufs über die Konstitution der Stickwasserstoffsäure zu geben:

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>O + H_2NH = \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>NH + H_2O.$$

Darstellung.

Zur Darstellung der Stickwasserstoffsäure versetzt man eine Lösung von Diazoguanidinnitrat mit Natronlauge, läfst kurze Zeit stehen, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an und destillirt [1]). Die zahlreichen sonstigen Darstellungsmethoden sind in dem historischen Schlufsabsatz auf folgender Seite zusammengestellt.

Eigenschaften.

Die Stickwasserstoffsäure ist eine wasserhelle, bewegliche und sehr leicht flüchtige Flüssigkeit von charakteristischem, stechendem Geruche, der etwas an Phosphorwasserstoff erinnert. Die wasserfreie Säure siedet bei $+ 37^0$ und läfst sich nur mit grofser Vorsicht handhaben, da sie explosionsfähig ist und ihre Dämpfe sehr giftig wirken. Sie mischt sich mit Wasser unter spontaner Erwärmung in allen Verhältnissen; die wässerigen Lösungen der Säure, wenigstens wenn sie nicht allzu konzentrirt sind, lassen sich ohne Gefahr aufbewahren. Will man daraus die wasserfreie Säure darstellen, was aber nur unter Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln und nicht mit zu grofsen Mengen geschehen sollte, so erhitzt man die Lösung mit einem aufsteigenden und einem absteigenden Kühler, läfst die Dämpfe zum Trocknen durch ein Rohr mit Chlorcalciumstücken streichen und verdichtet sie in einer durch Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage.

Die Stickwasserstoffsäure ist eine ausgesprochene Säure, die selbst in den verdünntesten Lösungen blaue Pflanzenfarben sofort rötet. Ihre wässerigen Lösungen leiten den elektrischen Strom, und zwar in der Wärme sehr viel besser als in der Kälte (Hantzsch). Ihr Lösungsvermögen für Metalle ist kein so grofses wie dasjenige der Salpetersäure, denn die Stickwasserstoffsäure kann als eine ganz sauerstofffreie Verbindung natürlich keine Oxydationswirkungen ausüben; auf solchen beruht ja, wie wir gesehen haben, ein guter Teil der lösenden Wirkung der Salpetersäure. Indessen löst sich in Stickwasserstoffsäure Zink, Eisen, Magnesium und Aluminium leicht unter Wasserstoffentwickelung auf. Dabei bilden sich lösliche Salze der Stickwasserstoffsäure.

Salze der Stickwasserstoffsäure.

Die Salze der Stickwasserstoffsäure sind, wie auch die freie Säure, vom theoretischen Standpunkte aus ganz aufserordentlich interessante

[1]) Vergl. Chemische Präparatenkunde (Enke, Stuttgart, 1894), Bd. II, S. 500.

Verbindungen. Sie bestehen lediglich aus Stickstoff und einem Metall. Während wir auf S. 146 gesehen haben, wie aufserordentlich wenige Metalle sich mit dem Stickstoff direkt vereinigen, ist uns nun durch die Stickwasserstoffsäure ein Mittel an die Hand gegeben, Verbindungen des Stickstoffs mit jedem beliebigen Metall (Nitride) herzustellen. Die Nitride sind ganz überaus stickstoffreiche Verbindungen; so enthält z. B. das Ammoniaksalz der Stickwasserstoffsäure oder das Ammoniumnitrid 93,3 Proz. Stickstoff neben 6,7 Proz. Wasserstoff. Wenn wir später eine andere sauerstofffreie Säure, die Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure), kennen lernen werden, so wird uns eine aufserordentliche Ähnlichkeit zwischen diesen beiden sehr flüchtigen starken Säuren auffallen. Diese Ähnlichkeit erstreckt sich auch auf die Eigenschaften ihrer Salze, deren Krystallform und Löslichkeit. Das Natriumsalz der Stickwasserstoffsäure, NaN_3, krystallisirt in Würfeln und schmeckt salzig wie das gewöhnliche Kochsalz (Chlornatrium); ihr Silbersalz AgN_3 sowie ihr Merkurosalz HgN_3 ist unlöslich wie Hornsilber $AgCl$ und Kalomel $HgCl$. Alle Salze der Stickwasserstoffsäure unterscheiden sich aber von denjenigen der Chlorwasserstoffsäure durch ihre Explosivität, die namentlich bei den Schwermetallsalzen hervortritt. Die Salze der Stickwasserstoffsäure eignen sich nach Curtius und Risson gut zur Darstellung kleiner Mengen sonst schwer darstellbarer Metalle, da fast alle Nitride beim Erhitzen reines Metall zurücklassen.

Historisches.

Die Stickwasserstoffsäure ist im Jahre 1890 von Curtius entdeckt worden. Im folgenden Jahre zeigten Noelting und Grandmougin, dafs das aus Dinitranilin erhältliche Dinitrodiazobenzolimid $(NO_2)_2C_6H_3N_3$ sich durch Alkalien in Dinitrophenol und Stickwasserstoffsäure spalten läfst und 1892 fand Thiele die oben angegebene Darstellungsmethode aus Amidoguanidinnitrat, von welchem zweckmäfsig 137 g mit der berechneten Menge Natriumnitrit und Salpetersäure diazotirt und dann durch Zugabe von 45 ccm 20 prozentiger Natronlauge in der Kälte zerlegt werden. Im Jahre 1892 fand W. Wislicenus die Bildung der Stickwasserstoffsäure aus Stickoxydul. Für Darstellung kleiner Mengen der Säure empfahlen Dennstedt und Goehlich die Destillation einer Mischung äquivalenter Mengen von Hydrazindisulfat mit Nitrit; da die Komponenten unter starker Kühlung in sehr verdünnter Lösung mit einander gemischt werden müssen, so erhält man auf diese Weise freilich nur schwache Säure, welche aber durch wiederholte Destillation konzentrirt werden kann. Nach Curtius und Risson gewinnt man die freie Säure durch Zersetzung des freilich sehr explosiven Stickstoffbleies PbN_6 mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Destillation von Stickstoffammonium mit nichtflüchtigen Mineralsäuren. Originell ist die 1899 von Tanatar empfohlene Methode, nach welcher eine wässerige Hydrazinlösung mit einer 3,3 prozentigen Benzollösung von Chlorstickstoff durchgeschüttelt wird; durch Hinzufügen kleiner Mengen 10 prozentiger Natronlauge erhält man die Flüssigkeit dauernd alkalisch und gewinnt so die Stickwasserstoffsäure in Form ihres Natriumsalzes.

Hydrazin, N_2H_4.

Synonymon: Diamid.

Molekulargewicht: $N_2H_4 = 31,86$. Schmelzpunkt $+1,4^0$, Siedepunkt 113^0. Specifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,013. Prozentische Zusammensetzung: 87,45 Prozent Stickstoff, 12,55 Prozent Wasserstoff.

Bildung.

Hydrazin bildet sich bei der Reduktion von untersalpetriger Säure oder isountersalpetriger Säure mit Ammoniumdisulfid:

$$HON{=}NOH + 6H = H_2N{-}NH_2 + 2H_2O.$$

Eine Anzahl organischer stickstoffreicher Verbindungen, meist Säurederivate des Hydrazins, spalten beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydrazin ab, welches in Form seines schwerlöslichen Sulfats auskrystallisirt (vergl. unten).

Darstellung.

Diazomethandisulfosaures Kalium (30 g) wird fein zerrieben und in eine Lösung von Kaliumsulfit eingetragen, welche man durch Neutralisiren von 45 g Kaliumdisulfitlösung (durch Sättigen von 20 prozentiger Kalilauge mit Schwefeldioxyd erhalten) mit 9 bis 10 g Pottasche hergestellt hat. Beim gelinden Erwärmen entfärbt sich die Masse, ein Zeichen dafür, daſs sämtliche Diazoverbindung durch Reduktion in ein Derivat des Hydrazins übergegangen ist. Nun giebt man 150 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) hinzu, erhitzt bis zum Sieden und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt Hydrazinsulfat, welches, in die berechnete Menge Barytwasser eingetragen, eine wässerige Hydrazinlösung liefert:

$$\underset{\text{Hydrazinsulfat}}{N_2H_4 . H_2SO_4} + \underset{\text{Barythydrat}}{Ba(OH)_2} = \underset{\text{Hydrazin}}{N_2H_4} + 2H_2O + \underset{\text{Baryumsulfat.}}{BaSO_4}.$$

Will man das Hydrazin in wasserfreiem Zustande herstellen, so darf man nicht mit zu kleinen Substanzmengen arbeiten. Man löst 1 kg Hydrazinsulfat in möglichst wenig heiſsem Wasser, giebt die berechnete Menge Ätzkali hinzu und destillirt die Hauptmenge des Wassers in einer verzinnten Metallretorte ab. Der Rückstand wird mit seinem gleichen Volumen 96 prozentigen Weingeistes versetzt, wobei Kaliumsulfat ausfällt. Man saugt den Niederschlag auf einem Nutschenfilter ab und destillirt das Filtrat, wobei zuerst Spiritus, dann eine verdünnte, schlieſslich, von 115^0 an, eine konzentrirte Hydrazinlösung übergeht. Diese fraktionirt man unter vermindertem Druck (bei 100 bis 150 mm) und gewinnt so Hydrazinhydrat $N_2H_4 + H_2O$. Nun füllt man 500 g Baryumoxyd BaO in einen Glasballon von etwa 600 ccm Inhalt und biegt den engen Hals dieses Ballons, der etwa einen halben Meter lang sein muſs, an seinem oberen Ende retortenförmig um, um ihn ohne Kautschukstopfen mit einem Glaskühler verbinden zu können. Dann fügt man in kleinen Portionen von 5 ccm allmählich 160 ccm Hydrazinhydrat zu dem Baryumoxyd hinzu, erhitzt einige Stunden im Ölbade auf 110 bis 120^0 und destillirt endlich unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrome. Will man ganz sicher sein, daſs das Hydrazin absolut wasserfrei ist, so muſs es nochmals unter Zusatz von etwas Baryumoxyd aus einem kleinen Fraktionskolben destillirt werden.

Eigenschaften.

Das Hydrazin bildet bei Winterkälte weiſse Krystalle, welche bei $+1,4^0$ schmelzen. Die entstehende farblose Flüssigkeit hat bei 15^0

das specifische Gewicht 1,013, bezogen auf Wasser von 4°. Das Hydrazin siedet unter einem Druck von

71 mm bei 56°,
761,5 „ „ 113,5°,
1490 „ „ 134,6°.

Das Hydrazin mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis; dabei tritt starke Erhitzung ein. Zunächst verbindet sich das Hydrazin mit 1 Molekül Wasser zu Hydrazinhydrat:

$$H_2N{-}NH_2 + H_2O = H_2N{-}NH_3(OH),$$

wobei 18,6 Calorien frei werden. Dieses Hydrat löst sich aber wieder unter Erhitzung in Wasser (ähnlich wie Ätzalkalien), wobei nochmals 19,2 Calorien frei werden; dabei scheint sich eine unbeständige Verbindung, $N_2H_4 + 2H_2O$, zu bilden. Wenn man also wasserfreies Hydrazin mit viel Wasser vermischt, so werden im Ganzen 37,8 Calorien frei.

Hydrazinhydrat.

Das Hydrazinhydrat $N_2H_5(OH)$ hat wesentlich andere Eigenschaften als das freie Hydrazin N_2H_4. Das Hydrat zeigt einen höheren Siedepunkt und einen niedrigeren Schmelzpunkt; es läfst sich nur durch die allerstärksten wasserentziehenden Mittel in freies Hydrazin umwandeln:

	Siedep.	Schmelzp.	Spec. Gew.
Hydrazin N_2H_4	113°	+ 1°	1,01
Hydrazinhydrat N_2H_6O . .	120°	— 40°	1,03.

Die wässerigen Lösungen des Hydrazins machen die Haut schlüpfrig wie ätzende Alkalilaugen und bläuen noch in den stärksten Verdünnungen sofort rotes Lackmuspapier; das Hydrazin ist eine starke Base. Konzentrirte Lösungen dieser Base wirken, namentlich in der Wärme, auf organische Substanzen ganz ähnlich ein wie Ätzkali; Korkstopfen und Kautschukverbindungen sind daher bei der Darstellung des Hydrazins zu vermeiden. Das Hydrazinhydrat greift beim längeren Erhitzen auch das Glas an, während das wasserfreie Hydrazin diese Eigenschaften nicht mehr besitzt. Aufser diesen ätzenden Eigenschaften des Hydrazins ist besonders seine starke Reduktionskraft zu bemerken.

Quantitative Bestimmung.

Jodsäure wird durch Hydrazin unter Stickstoffentwickelung zu Jod reduzirt (Rimini):

$$5N_2H_4.H_2SO_4 + 4KJO_3 = 5N_2 + 12H_2O + 2K_2SO_4 + 3H_2SO_4 + 4J.$$

Man titrirt den Überschufs von zugefügtem Jodat nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mittels Thiosulfat zurück.

Benzalazin.

Mit Aldehyden bildet das Hydrazin leicht Azine, die sich meist durch Schwerlöslichkeit und gute Krystallisationskraft auszeichnen. Die Verbindung des Bittermandelöls (des Benzaldehyds) mit Hydrazin, das Benzalazin, ist unlöslich in Wasser, schmilzt bei 93° und dient zur Abscheidung und Reinigung des Hydrazins. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich nämlich das Benzalazin leicht wieder in Bittermandelöl, welches mit

den Wasserdämpfen sich verflüchtigt, und Hydrazin, welches beim Erkalten in Form seines schwerlöslichen Sulfats auskrystallisirt.

Hydrazinsalze.

Die Hydrazinsalze haben in ihren Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen grofse Ähnlichkeit mit den Salzen der alkalischen Erden und sollen daher im Anschlufs an diese beschrieben werden.

Historisches.

Das Hydrazin wurde im Jahre 1887 von Curtius entdeckt, aber nur in Form seiner Salze und seines Hydrats erhalten. Als Ausgangsmaterial diente ihm der Diazoessigester $N_2CH{-}COOC_2H_5$, welcher durch Reduktion mit Eisenhydroxydul Hydrazinessigsäure liefert, die ihrerseits durch Säuren sofort wieder in Hydrazin und Glyoxylsäure zerfällt. 1892 fand Thiele, dafs Nitroguanidin durch Zinkstaub in essigsaurer Lösung zu Amidoguanidin reduzirt werden kann, welches durch Kochen mit konzentrirter Natronlauge zunächst Semicarbazid, dann Hydrazin liefert[1]). Freies Hydrazin stellte zuerst Lobry de Bruyn im Jahre 1895 dar. Im selben Jahre fand Pechmann die oben empfohlene sehr elegante Darstellungsmethode, welche von der Diazoverbindung des aus Cyankalium leicht erhältlichen amidomethandisulfosauren Kaliums ausgeht (vergl. bei Kohlenstoff).

Ammoniak, NH_3.

Synonyma: Alkalische Luft; flüchtiges Alkali; Salmiakspiritus; Salmiakgeist.

Molekulargewicht $NH_3 = 16,93$. Schmelzpunkt — 78,3°, Siedepunkt — 33,7°. Specifisches Gewicht des flüssigen Ammoniaks bei 0° (Wasser = 1) 0,6233. Dichte des Ammoniakgases (Luft = 1) 0,59. Absolutes Gewicht: 1 Liter Ammoniakgas wiegt unter den Normalbedingungen 0,775 g. Prozentische Zusammensetzung nach dem Gewicht: 82,27 Proz. Stickstoff, 17,73 Proz. Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Ammoniakgas geben 150 ccm Wasserstoffgas und 50 ccm Stickgas.

Vorkommen.

Ammoniak ist ein ständiger Bestandteil des fruchtbaren Bodens, häufig ein Bestandteil des natürlichen Wassers und endlich auch ein regelmäfsiger Bestandteil der Luft, wenngleich es in letzterer nur in äufserst minimaler Menge vorkommt. Ammoniakhaltige Mineralien sind der Carnallit (vergl. S. 143) und der Apophyllit. Ammoniakreiche Mineralien sind, wenn wir von den an Vulkanen vorkommenden Chlorammoniumsublimaten absehen, kaum bekannt; es ist bemerkenswert, dafs sich trotz der grofsen Verbreitung des Ammoniaks in der Natur nirgends gröfsere Ansammlungen dieses Stoffes vorfinden. Offenbar hängt dies mit der Leichtlöslichkeit und Flüchtigkeit der Ammoniakverbindungen, anderseits aber auch mit der für den Landwirt sehr wichtigen Eigenschaft jedes thonigen Bodens zusammen, eine gewisse Menge von Ammoniak zu binden und mit grofser Zähigkeit festzuhalten. Auch der Umstand, dafs die Ammoniaksalze im Boden der Oxydation unterliegen (S. 157), wird dazu beigetragen haben, dafs sich nirgends gröfsere Lager von Ammoniakverbindungen in der Natur gebildet haben, wie dies doch bei der Salpetersäure der Fall ist.

---

[1]) Bezüglich der Einzelheiten dieser Verfahren vergl. Erdmann, Organische Präparate (Chemische Präparatenkunde Band II), S. 486 ff.

Bildung.

Ammoniak bildet sich bei der Verwitterung und sonstigen Zersetzung der stickstoffhaltigen Felsarten und wird daher von Vulkanen und Fumarolen exhalirt. Ferner entsteht es bei der trockenen Destillation und beim Faulen stickstoffhaltiger organischer Stoffe und in geringerer Menge aus der feuchten Luft bei Gewitterentladungen (S. 148). Das Ammoniak ist ferner das Endprodukt aller energischen Reduktionsprozesse, denen wir irgend welche Sauerstoffverbindungen oder Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs unterwerfen. So bildet es sich, wenn ein Gemenge von Stickoxyd und Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm geleitet wird:

$$NO + 5H = NH_3 + H_2O.$$

Auch wenn organische Stickstoffverbindungen mit Alkalien oder besser mit rauchender Schwefelsäure (Kjeldahl'sche Reaktion) erhitzt werden, geht meist ihr gesamter Stickstoff in Ammoniak über. Aus seinen Elementen Stickstoff und Wasserstoff erhält man das Ammoniak nur schwierig; am besten noch durch Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung. In gröfserer Menge bildet sich die Salzsäureverbindung des Ammoniaks, der Salmiak, wenn man durch ein Gemisch von Stickgas, Wasserstoffgas und Salzsäuregas elektrische Funken schlagen läfst.

Darstellung.

Bis zum Beginne des neunzehnten Jahrhunderts dienten fast ausschliefslich tierische Stoffe als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Ammoniaks. Im Altertume scheinen Ammoniakverbindungen zuerst bei der Benutzung tierischer Stoffe als Feuerungsmaterial beobachtet worden zu sein. Noch heute dient in den holzarmen Steppen des Orients getrockneter Kamelmist als fast ausschliefsliches Heizmaterial; dabei beobachtet man in den Rauchfängen Sublimate, welche im Wesentlichen aus der Chlorwasserstoffverbindung des Ammoniaks bestehen. Solche Ammoniaksalze oder auch die an Vulkanen gesammelten Sublimate wurden im Altertum, anscheinend infolge einer Verwechslung mit dem in der Libyschen Wüste in der Nähe des Tempels des Jupiter Ammon vorkommenden Steinsalz, als *Sal Ammoniacum*, abgekürzt als Salmiak bezeichnet. Von dem Namen *Sal Ammoniacum* stammt die Bezeichnung Ammoniak. Im Mittelalter wurde im faulenden menschlichen und tierischen Harn eine weitere Quelle für die Darstellung von Ammoniak aufgefunden; auch gewann man es durch trockene Destillation von Knochen oder Hornabfällen (Hirschhornsalz).

Gegenwärtig sind diese Methoden, welche den vielen Ammoniak gebrauchenden Gewerben einen sehr unsauberen Charakter gaben, ganz verlassen. Die Hauptquelle für Ammoniak ist jetzt die trockene Destillation der Steinkohle, die zum Zwecke der Gewinnung von Leuchtgas oder von Koks in sehr grofsem Mafsstabe technisch ausgeführt wird. Auch die Melasse der Rübenzuckerfabriken kann auf Ammoniak verarbeitet werden, da sie viel organischen Stickstoff enthält. In den Schweineschlächtereien Chikagos wird auch heute noch durch Verarbeitung der „Tankwässer“ eine gewisse Menge tierischen Stickstoffs als Ammoniak gewonnen.

Um das Ammoniak aus Gaswasser, welches eine durch Schwefelammonium und durch Cyanverbindungen verunreinigte, mit teerigen Produkten durchsetzte wässerige Ammoniumkarbonatlösung darstellt, in reinem Zustande zu gewinnen, unterwirft man das Gaswasser der Destillation mit Kalk und fängt das übergehende Ammoniak in verdünnter Schwefelsäure auf. Beim Ein-

dampfen des Destillats erhält man dann Ammoniumsulfat, von welchem jährlich mehrere hunderttausend Tonnen produzirt werden. Um aus dem Ammoniumsulfat wieder freies Ammoniak, nunmehr im reinen Zustande, zu gewinnen, destillirt man es mit gelöschtem Kalk und trocknet das entweichende Gas durch Aetzkalk oder gebrannten Marmor. Apparate zur Ammoniakgewinnung aus Gaswasser sind von Grüneberg, von Wunder und von Mallet konstruirt worden.

Physikalische Eigenschaften.

Das Ammoniak ist farblos und luftförmig. Es besitzt einen stechend durchdringenden, zu Thränen reizenden Geruch. Den Gasgesetzen folgt das Ammoniak mit nur sehr mäfsiger Genauigkeit; 1 Liter gasförmiges Ammoniak wiegt 0,775 g statt 0,762 g (letztere Zahl erhält man, indem man das Molekulargewicht des Ammoniaks mit 0,045, dem halben Gewichte eines Liters Wasserstoffgas, multiplizirt). Dies liegt daran, dafs die Moleküle des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur bereits sehr erhebliche Kräfte auf einander ausüben; ein mäfsiger Druck genügt, um Ammoniak zu verflüssigen. Bei $+10^0$ beträgt dieser Druck $6^1/_2$ Atmosphären. Das Ammoniak kann daher streng genommen nicht als Gas bezeichnet werden, es zeigt vielmehr das Verhalten eines überhitzten Dampfes (vergl. S. 24).

Flüssiges Ammoniak siedet bei $-33,7^0$ und bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche in einem Gemische von Kohlensäure und Äther leicht zu weifsen Krystallen erstarrt, die bei $-78,3^0$ schmelzen. Das flüssige Ammoniak gehört zu den wenigen Substanzen, welche eine höhere specifische Wärme besitzen, als das Wasser: seine specifische Wärme beträgt zwischen 0^0 und 20^0 1,02 (Ellean und Ennis). Aus diesem Grunde ist die Verdunstungskälte, die gegen 300 Calorien beträgt, in hohem Mafse von der Temperatur abhängig, bei welcher die Verdampfung erfolgt. Da diese Verdunstungskälte des flüssigen Ammoniaks von sehr grofser praktischer Wichtigkeit für die künstliche Eiserzeugung (vergl. bei Kohlendioxyd) ist, so sind in der nachstehenden Tabelle die genauen Werte für Temperaturen von -40 bis $+40^0$ (233 bis 313^0 absoluter Temperatur) angegeben. In der dritten Rubrik dieser Tabelle findet man den Druck des flüssigen Ammoniaks bei den

Temperatur (Celsiusgrade)	Verdunstungskälte (in Wärmeeinheiten)	Druck kg pro qm	Gasvolumen cbm pro kg	Absolute Temperatur
— 40	332,7	7200	1,607	233
— 30	330,6	11900	0,998	243
— 20	327,2	19000	0,646	253
— 10	322,3	29200	0,432	263
0	316,1	43500	0,298	273
+ 10	308,6	62700	0,211	283
+ 20	299,9	87900	0,154	293
+ 30	289,7	120100	0,114	303
+ 40	278,0	160100	0,087	313

betreffenden Temperaturen in Kilogrammen auf den Quadratmeter angegeben; in der vierten das Volumen, welches 1 kg des dampfförmigen Ammoniaks bei der betreffenden Temperatur einnimmt.

Die kritische Temperatur des flüssigen Ammoniaks liegt bei 130° (vergl. S. 25).

Löslichkeit.

Ammoniak ist außerordentlich leicht löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol, viel weniger in warmen Flüssigkeiten. Die Absorption geht unter starker Erhitzung vor sich. Die wässerige Auflösung des Ammoniakgases besitzt denselben stechenden Geruch wie das Gas, schmeckt ätzend laugenhaft und reagirt stark alkalisch. Sie führt die Namen Ammoniakflüssigkeit, kaustisches Ammoniak, Salmiakspiritus oder Salmiakgeist und findet in der Technik und in der analytischen Chemie eine ausgedehnte Anwendung.

Wasser nimmt bei 0° mehr als sein tausendfaches Volumen gasförmigen Ammoniaks auf; dabei dehnt sich das Wasser auf mehr als das doppelte Volumen aus, so daſs die Lösung trotz der starken Gewichtszunahme mit steigendem Ammoniakgehalte eine Abnahme des specifischen Gewichts zeigt. Aus dem specifischen Gewichte eines wässerigen Ammoniaks findet man den Prozentgehalt aus folgender Tabelle:

Specifisches Gewicht wässeriger Ammoniaklösungen bei 14°.

Prozentgehalt	Specifisches Gewicht	Prozentgehalt	Specifisches Gewicht
1,0	0,9959	19,0	0,9283
2,0	0,9915	20,0	0,9251
3,0	0,9873	21,0	0,9221
4,0	0,9831	22,0	0,9191
5,0	0,9790	23,0	0,9162
6,0	0,9749	24,0	0,9133
7,0	0,9709	25,0	0,9106
8,0	0,9670	26,0	0,9078
9,0	0,9631	27,0	0,9052
10,0	0,9593	28,0	0,9026
11,0	0,9556	29,0	0,9001
12,0	0,9520	30,0	0,8976
13,0	0,9484	31,0	0,8953
14,0	0,9449	32,0	0,8929
15,0	0,9415	33,0	0,8907
16,0	0,9380	34,0	0,8885
17,0	0,9347	35,0	0,8864
18,0	0,9314	36,0	0,8844.

Da das Ammoniak in warmem Wasser sehr viel weniger löslich ist als in kaltem, so entwickelt sich beim Erhitzen von Salmiakgeist

Ammoniakgas in reichlicher Menge. Durch Kochen verliert der Salmiakgeist alles Ammoniak, es bleibt nur Wasser zurück.

Chemische Eigenschaften.

Ammoniak ist ein ungemein reaktionsfähiger Körper, welcher auf sehr viele Grundstoffe, Metalle wie Metalloide, energisch einwirkt. Einige Metalle werden schon von dem trockenen Gase beim Erwärmen angegriffen, indem sich Wasserstoff entwickelt; so bildet sich z. B. aus Natrium Natriumamid, $NaNH_2$, nach der Gleichung

$$2\,Na + 2\,NH_3 = 2\,NaNH_2 + H_2.$$

Bei vielen andern Metallen wird die Einwirkung des Ammoniaks durch die Gegenwart von Wasser und von Luft begünstigt; daher ist das wässerige Ammoniak ein chemisches Lösungsmittel für viele Metalle und Metallverbindungen. Manche Metalle, wie z. B. das Zink, entwickeln bei der Lösung in Ammoniakflüssigkeit Wasserstoff, andere, wie z. B. das Kupfer, lösen sich nur unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs. In beiden Fällen entstehen Verbindungen von Metallhydroxyden mit Ammoniak. Auf dieser Lösungsfähigkeit des Salmiakgeistes für Metalle und Metallverbindungen beruht seine Verwendung in der Metallindustrie und bei der häuslichen Behandlung von Metallgegenständen. Beim Putzen von Metallen und Metalllegirungen ist das Ammoniak den Säuren in den meisten Fällen vorzuziehen, weil es weniger zerstörend wirkt und infolge seiner Flüchtigkeit sehr leicht und vollständig wieder entfernt werden kann, sobald der gewünschte Effekt erreicht ist.

Basische Eigenschaften; Ammoniaksalze.

Die wässerige Auflösung des Ammoniaks hat stark basische Eigenschaften. Da alle Basen Hydroxylverbindungen sind (vergl. S. 165) so schliefsen wir daraus, dafs die wässerige Auflösung des Ammoniakgases eine chemische Verbindung des Ammoniaks mit Wasser, nämlich das Ammoniumhydroxyd $NH_4(OH)$ enthält. In dieser Verbindung verhält sich das Ammonium NH_4 genau so wie ein Alkalimetall. Das Ammoniumhydroxyd und diejenigen zahlreichen Verbindungen, welche durch Addition von Säuren an Ammoniak entstehen und unter dem älteren Namen Ammoniaksalze bekannt sind, sollen daher als Ammoniumverbindungen im Anschlufs an die Verbindungen des Kaliums und des Rubidiums abgehandelt werden, da sie namentlich mit den letzteren eine ganz überraschende Ähnlichkeit zeigen.

Ammoniakhydrate.

Nach Hantzsch und Sebaldt ist im wässerigen Ammoniak neben dem in Ionen $-NH_4$ und $-OH$ spaltbaren Ammoniumhydroxyd vielleicht auch noch ein Ammoniakhydrat $NH_3 + xH_2O$ enthalten.

Verbindungen mit Metallsalzen.

Da das Ammoniak sich sowohl mit Metallhydroxyden als auch mit Säuren zu vereinigen vermag, so wirkt es auch auf die meisten Metallsalze in wässeriger Lösung ein. Für die analytische Chemie ist es dabei von besonderem Interesse, ob lösliche Ammoniakverbindungen entstehen, wie dies z. B. bei den Salzen des Silbers, Kupfers, Nickels, Zinks und Cadmiums der Fall ist, oder ob das Ammoniak das betreffende Metall (z. B. Blei, Wismuth, Aluminium, Quecksilber) in

Form eines unlöslichen Hydroxydes oder einer unlöslichen Ammoniakverbindung **ausfällt**. Einige Salze haben aber die bemerkenswerte Eigenschaft, in wasserfreiem Zustande grofse Mengen trockenen Ammoniakgases aufzunehmen unter Bildung von Verbindungen, die sich zum Teil (wie z. B. diejenige des Chlorsilbers) beim Erwärmen wieder unter Ammoniakgasentwickelung zersetzen, zum Teil aber (wie z. B. diejenige des Chlorzinks und des Chlorcalciums) eine sehr bemerkenswerte Beständigkeit zeigen.

Wird Ammoniakgas in absolut ätherischer Lösung bei Temperaturen unter — 20° mit wasserfreiem Wasserstoffsuperoxyd zusammengebracht, so verbindet es sich damit zu einer in Äther unlöslichen, salzartigen Verbindung, welche in regulären Würfeln krystallisirt:

$$NH_3 + H_2O_2 = (NH_4)HO_2.$$

Verwendung.

Wasserfreies Ammoniak dient zur Kälteerzeugung in Kompressionseismaschinen (**Linde**). Wässeriger Salmiakgeist hat als das bekannteste flüchtige Alkali eine ungemein vielseitige Anwendung in den Gewerben, im Haus und im Laboratorium. Namentlich brauchen Kattundruckereien, Bleichereien, Lack- und Farbenfabriken grofse Mengen davon.

Erkennung und Bestimmung.

Man erkennt das Ammoniak am Geruch, an der Bläuung roten Lackmuspapieres, welches man in angefeuchtetem Zustande mit Hülfe eines aufgedeckten Uhrglases über der alkalisch gemachten Probe anbringt und somit den beim Erwärmen entweichenden Ammoniakdämpfen aussetzt, sowie ferner an den weifsen Nebeln von Salmiak, welche auftreten, wenn man den Ammoniakdämpfen einen mit mäfsig konzentrirter Salzsäure befeuchteten Glasstab nähert. Ganz geringe Spuren von Ammoniak werden durch die Fällung von Quecksilbersalzen nachgewiesen. Dies ist namentlich für die Prüfung von Trinkwasser wichtig, welches Ammoniak nicht enthalten soll. Da nämlich verwesende tierische Stoffe im Boden zunächst Ammoniak und salpetrige Säure geben, welche im normalen durchlüfteten Boden nach einiger Zeit in Salpetersäure übergehen (zuerst verschwindet die salpetrige Säure und nach längerer Zeit das Ammoniak), so ist ein einigermafsen nennenswertes Vorkommen von Ammoniak im Wasser ein bedenkliches Anzeichen dafür, dafs das betreffende Wasser vor noch nicht sehr langer Zeit mit solchen verwesenden, daher Fäulniskeime bezw. Krankheitskeime enthaltenden Stoffen in Berührung gestanden haben kann. Man fügt zu dieser Prüfung zu 10 ccm des Wassers zwei Tropfen **Nefsler**'sches Reagens[1]).

Nachweis im Wasser durch Nefsler's Reagens.

Um das Ammoniak quantitativ zu bestimmen, destillirt man die Probe unter Zusatz von reiner, aus Natriummetall dargestellter Aetznatronlauge

[1]) 2 g Jodkalium werden in 5 ccm Wasser gelöst, Quecksilberjodid HgJ_2 so lange zugegeben, bis auch bei gelindem Erwärmen ein Teil des schweren roten Pulvers ungelöst bleibt, und mit 20 ccm Wasser nach dem Erkalten verdünnt. Nach einiger Zeit filtrirt man und giebt zu 20 ccm Filtrat 30 ccm konzentrirte Kalilauge (1 : 2). Dieses **Nefsler**'sche Reagens giebt mit Ammoniak oder Ammoniaksalzen schon in den verdünntesten Lösungen einen rötlichbraunen Niederschlag von der Zusammensetzung $Hg_2NJ + H_2O$. Andere Quecksilbersalze geben mit freiem Ammoniak ebenfalls in sehr verdünnter Lösung Fällungen: Sublimat einen weifsen, Mercuronitrat einen schwarzen Niederschlag.

und fängt die übergehenden Dämpfe in Salzsäure auf. Die Menge des vorhandenen flüchtigen Alkalis ergiebt sich bereits aus dem Verbrauche an Salzsäure; genauer bestimmt man gewichtsanalytisch das übergegangene Ammoniak, indem man es in Form von Platinsalmiak (vergl. bei Platin) abscheidet und entweder den Platinsalmiak oder, was meist bequemer ist, das beim Glühen des Platinsalmiaks zurückbleibende Metall zur Wägung bringt.

Zersetzung des Ammoniaks.

Ammoniak, durch eine glühende Röhre geleitet oder der Einwirkung des Funkenstromes ausgesetzt, zerfällt unter Verdoppelung seines Volumens in seine Bestandteile: in ein Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff; mit Luft oder Sauerstoffgas über erhitzten Platinschwamm geleitet, verwandelt es sich in Salpetersäure und Wasser:

$$NH_3 + 2 O_2 = HNO_3 + H_2O;$$

gleichzeitig wird bei Überschufs von Ammoniak salpetersaures und salpetrigsaures Ammoniak gebildet. Chlorgas zerlegt es in Stickstoff und Chlorammonium. Mit reinem Sauerstoff gemengt, läfst es sich entzünden und verbrennt dann zu Wasser und Stickgas.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des Ammoniakgases.

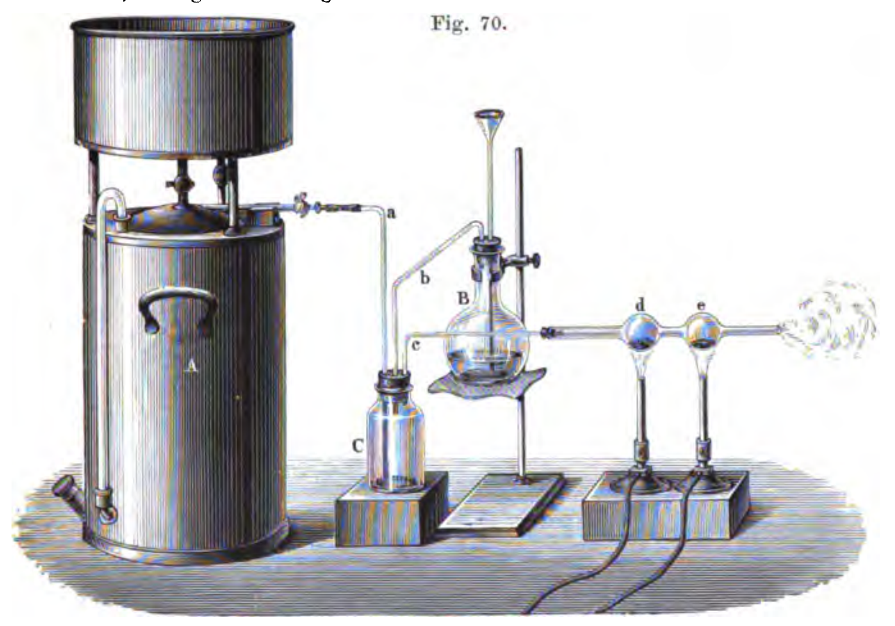
Zur Darstellung gasförmigen Ammoniaks erhitzt man 100 g Salmiak mit 200 g Kalk trocken gemischt auf einem Gasofen (siehe bei Kohlenstoff), in einem Kolben bei mäfsigen Gasflammen. Oder noch einfacher man erwärmt starkes wässeriges Ammoniak in einem Kolben mit ganz kleiner Flamme. Das entweichende Gas wird durch einen mit Stückchen von gebranntem Marmor oder mit Natronkalk gefüllten Cylinder geleitet, um es zu trocknen. Die sonst üblichen Entwässerungsmittel für Gase, wie Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Chlorcalcium, wirken auf das Ammoniakgas chemisch ein und sind daher in diesem Falle nicht zu gebrauchen. Auch läfst sich das Ammoniakgas nicht über Salzwasser, sondern nur über Quecksilber sammeln. Da das Ammoniakgas fast halb so leicht ist als die Luft, so kann man es aber direkt in einem umgekehrten Glascylinder ohne Sperrflüssigkeit auffangen.

Die Bildung des Ammoniaks aus Wasserstoffgas und Stickoxyd bei der Einwirkung von Platinschwamm (statt des Platinschwammes kann auch fein verteiltes Eisenoxyd dienen) zeigt die Fig. 70. Aus dem Kolben *B*, besser noch aus einem Kipp'schen Apparate entwickelt man das Stickoxyd aus Kupfer und Salpetersäure (S. 176), mischt es in der Flasche *C* mit Wasserstoffgas, welches man langsam aus dem Gasometer *A* zutreten läfst, und erhitzt dann die Kugeln *d* und *e*, welche die Kontaktsubstanz enthalten. Unter Erglühen des Platinschwammes (beziehungsweise des Eisenoxyds) entweicht ein Strom von Wasserdampf und Ammoniakgas, in welchem das letztere durch den Geruch, durch die Bläuung roten Lackmuspapieres und durch die bei Nähern eines mit konzentrirter Salzsäure befeuchteten Glasstabes auftretenden Salmiaknebel leicht erkannt werden kann.

Zur Verdichtung des Ammoniakgases dient am einfachsten der in Fig. 71 abgebildete Apparat. In den Schenkel *ab* des anfangs bei *c* offenen Glasrohres *abc* bringt man Chlorsilber-Ammoniak, eine Verbindung, die man leicht durch Sättigung von Chlorsilber mit trockenem Ammoniakgas erhält, und schmilzt hierauf bei *c* zu. Erwärmt man nun das Rohr bei *ab* gelinde, während der Schenkel *c* in eine Kältemischung taucht, so ver-

dichtet sich das frei werdende Ammoniakgas, und sammelt sich in *c* als farblose, bewegliche Flüssigkeit an. Nimmt man die Glasröhre aus der

Fig. 70.



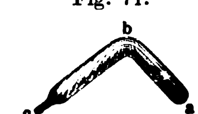
Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd.

Kältemischung, so verschwindet das flüssige Ammoniak rasch, indem es wieder vom Chlorsilber absorbirt wird. Man kann daher den Versuch immer wieder von Neuem anstellen.

Verflüssigung des Ammoniaks und Kälteerzeugung beim Verdunsten.

Die Verdichtung des Ammoniakgases und die Kälteerzeugung, wenn es wieder Gasform annimmt, läfst sich mittels der in Fig. 72 (a. f. S.) versinnlichten Vorrichtung demonstriren. Zwei starke Glasröhren *a* und *b* von 16 mm Durchmesser und 38 und 10 cm Länge, an einem Ende zugeschmolzen, sind an ihren oberen Enden mit den Röhren *dd*, *mm* und *cc* in Verbindung. *dd* verläuft bei *l* in eine engere Röhre *mm* von 1 mm Durchmesser, und ist an dieser Stelle mit der nach oben verengten Röhre *a* zusammengeschmolzen, so dafs *mm* bis auf den Boden derselben reicht. *a* und *b* sind ferner durch die Querröhre *cc* in Verbindung, welche mit dem Glashahn *h* versehen ist. Die Röhre *a*, bis zu $^3/_4$ mit einer bei $+ 8^0$ vollkommen gesättigten Lösung von Ammoniakgas in absolutem Alkohol gefüllt, befindet sich, durch Korke oben und unten befestigt, in den starken Fufscylinder *A* von 30 cm Höhe und 7 cm Weite eingesetzt. Durch den oberen, den Cylinder gleichzeitig verschliefsenden Kork ist aufserdem der Heber *g* und die Schenkelröhre *ff*, letztere bis auf den Boden von *A* reichend, eingefügt, deren anderes Ende mit dem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Kolben *C* in Verbindung steht. Eine dritte, auf der Zeichnung nicht sichtbare Oeffnung des oberen Korkes dient dazu, bei Ausführung des Versuches den Cylinder *A* mit warmem Wasser zu füllen.

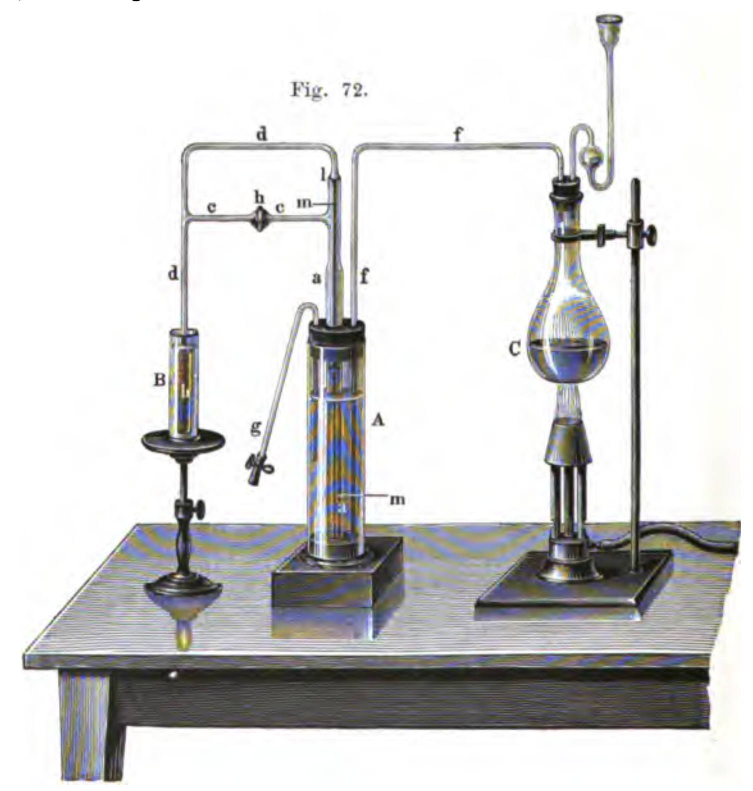
Fig. 71.



Verdichtung des Ammoniakgases.

Um den Versuch auszuführen, füllt man den Cylinder *A* zu $^3/_4$ mit warmem Wasser, dreht den Hahn *h* auf und stellt das Rohrende *b* in den Cylinder *B*, der mit eiskaltem Wasser (Wasser, Eisstücke enthaltend) gefüllt ist, und bringt hierauf das Wasser im Kolben *C* rasch zum Sieden. Die

Fig. 72.



Kälteerzeugung durch verflüssigtes Ammoniak.

durch *ff* entweichenden Dämpfe bringen bald auch das Wasser im Cylinder *A* ins Sieden, dadurch wird das Ammoniakgas aus seiner Lösung in *a* ausgetrieben, entweicht durch *cc* und verdichtet sich unter seinem eigenen Drucke in *b*. Die Austreibung des Ammoniakgases wird beschleunigt, wenn man in dem Wasser in *A* zur Erhöhung seines Siedepunktes Kochsalz auflöst. Vermehrt sich das flüssige Ammoniak in *b* nicht mehr, so unterbricht man das Sieden in *C*, und zieht mittels des Hebers *g* allmählich das heifse Wasser aus *A*, welches man vorsichtig durch kaltes und schliefslich durch Eiswasser ersetzt. Entfernt man nun den Cylinder *B* und dreht den Hahn *h* zu, so strömt das wieder gasförmig werdende Ammoniak aus *b* durch *dd* und *mm* in *a* ein, wo es absorbirt wird. Die durch die ersten eintretenden Blasen erzeugte Bewegung des Alkohols bewirkt schnell eine völlige Absorption im Raume oberhalb desselben, und das noch flüssige Ammoniak siedet nunmehr in *b* wie im luftleeren Raume. Eine mit Wasser gefüllte Probirröhre, über *b* geschoben, ist in wenigen Augenblicken angefroren.

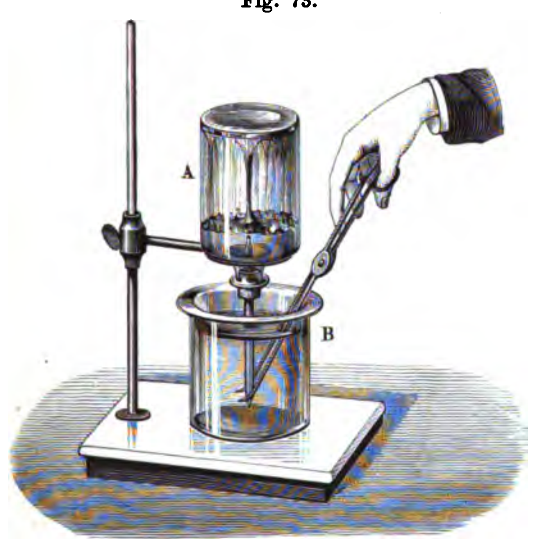
Die Ausführung des Versuches bietet keine Gefahr, wenn der Apparat gut gearbeitet ist; der Vorsicht halber kann man aber die Röhre *a*, soweit

sie aus dem Cylinder *A* ragt, anfangs mit einem Drahtnetz oder einem Tuche umgeben.

Absorption des Ammoniakgases durch Wasser.

Die Heftigkeit, mit welcher Ammoniakgas von Wasser absorbirt wird, zeigt folgender Versuch. Die mit Ammoniakgas gefüllte Flasche *A* (Fig. 73) ist mit einem Stopfen geschlossen, durch welchen eine an beiden Enden spitz ausgezogene Glasröhre geht. Die innerhalb der Flasche befindliche

Fig. 73.



Wasser absorbirt Ammoniakgas.

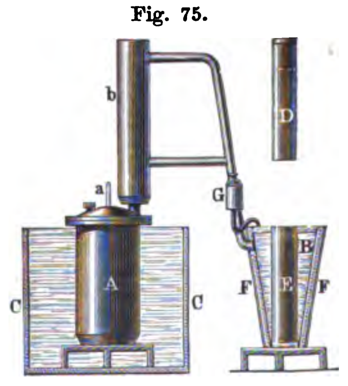
Fig. 74.



Ein Stück Eis absorbirt Ammoniak sofort unter Verflüssigung.

Spitze derselben ist offen, die äufsere zugeschmolzen, und in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäfs untergetaucht. Bricht man in der durch die Zeichnung versinnlichten Weise diese Spitze ab, so dringt das Wasser sofort in die Flasche, anfänglich in dünnem Strahle, dann in Garben, und bald ist die ganze Flasche damit gefüllt. Zu diesem Versuche ist es nicht nötig, die das Ammoniakgas enthaltende Flasche mit diesem Gase über Quecksilber zu füllen. Es genügt, das aus starker Ammoniakflüssigkeit entwickelte und getrocknete Gas mittels einer langen und weiten Glasröhre bis an den Boden der mit ihrem Halse nach abwärts gerichteten, über diese Röhre gestülpten leeren Flasche zu leiten, und dieselbe, wenn man sicher sein kann, dafs sie gefüllt ist, sogleich mit dem oben erwähnten Stopfen zu verschliefsen.

Fig. 75.



Carré'sche Eismaschine.

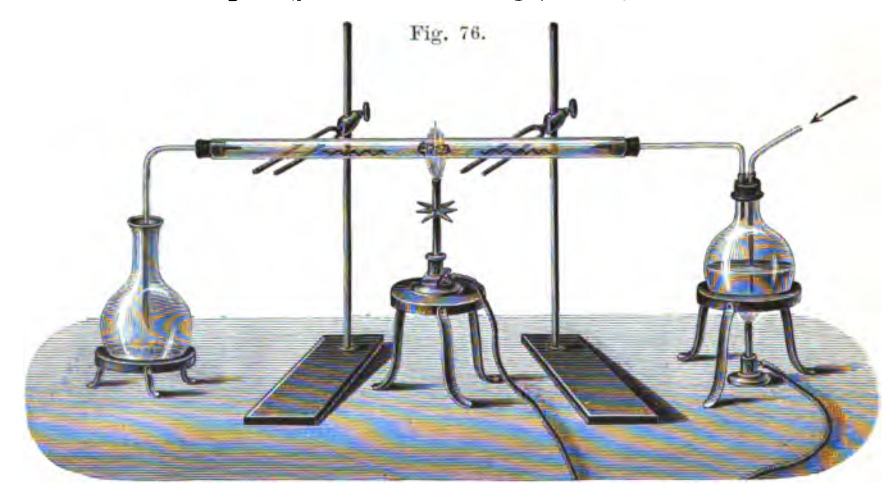
Schmelzen des Eises im Ammoniak.

Ein sehr interessanter Versuch ist das Schmelzen des Eises im Ammoniakgase unter rascher Volumabnahme des letzteren (Fig. 74). Man füllt einen Glascylinder über Quecksilber zu $^2/_3$ mit Ammoniakgas, und läfst dann zu dem Gase ein Stückchen Eis hinaufsteigen. Kaum mit dem Ammoniak-

gase in Berührung, schmilzt das Eis, während das Volumen des Gases rasch abnimmt, und daher das Quecksilber im Cylinder steigt. Dieses Experiment beruht ebenfalls auf der Begierde, mit der das Ammoniak vom Wasser aufgenommen wird.

Carré's Eismaschine.

Auf der Verdunstungskälte des durch Druck verflüssigten Ammoniaks beruht die Carré'sche Eismaschine, Fig. 75 (a. v. S.). Dieser Apparat besteht aus zwei starken, eisernen Gefäfsen, welche durch eine Röhre verbunden sind. Das Gefäfs *A* enthält bei 0° gesättigtes, wässeriges Ammoniak oder auch mit Ammoniak gesättigte Chlorcalciumlösung (Riehm). Das Gefäfs *A* wird


Fig. 76.

Salpetersäure aus Ammoniak.

allmählich erwärmt und das Gefäfs *B* durch kaltes Wasser gut gekühlt. Das Ammoniak wird durch das Erwärmen aus der Lösung ausgetrieben und verdichtet sich, sobald der Druck im Innern über 7 Atmosphären gestiegen ist, in dem doppeltwandigen Gefäfse *B*. Ist das meiste Ammoniak aus der Lösung ausgetrieben, so stellt man das Gefäfs *A* in kaltes Wasser und die abzukühlende Flüssigkeit in den hohlen Cylinder *D*, und steckt den letzteren in den Hohlraum *E* des Gefäfses *B*. Das verflüssigte Ammoniak verdunstet nun rasch, da alles Gas augenblicklich vom Wasser absorbirt wird, wodurch das Gefäfs *B* bald unter den Gefrierpunkt erkaltet und im Cylinder *D* Eisbildung erfolgt. Näheres über die modernen Methoden der Eiserzeugung siehe bei Kohlendioxyd.

Oxydation des Ammoniaks durch Platinschwamm und Luft.

Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure zeigt Fig. 76. In die Mitte einer 50 bis 60 cm langen Verbrennungsröhre bringt man eine 4 bis 5 cm lange Schicht von platinirtem Asbest (mit fein verteiltem Platinschwamm durchsetzten Asbest) und in einiger Entfernung davon auf einer Seite eine Rolle von gerötetem, auf der andern von blauem Lackmuspapier. Das dem geröteten Papiere entsprechende Ende der Verbrennungsröhre verbindet man mit einem verdünntes Ammoniak enthaltenden Glaskölbchen, in welches aufserdem noch eine bis unter das Flüssigkeitsniveau reichende Glasröhre eingepafst ist, durch welche Luft eingeblasen werden kann. Das andere, dem blauen Papier zunächst liegende Ende ist mit einer knieförmig gebogenen Gasleitungsröhre in Verbindung, welche in einen lufterfüllten Glaskolben eingeführt ist. Erhitzt man nun die Röhre an der Stelle, wo der Asbest sich befindet, zum Glühen,

und bläst einen mäfsigen Luftstrom durch das Ammoniak, so färbt sich das gerötete Lackmuspapier sofort blau, während das jenseits des platinirten Asbests liegende blaue Papier gerötet wird. Gleichzeitig legt sich an der kalten Stelle der Röhre jenseits des glühenden Asbests ein weifses, ringförmiges Sublimat von salpetersaurem und salpetrigsaurem Ammonium an, und der lufthaltige Glaskolben füllt sich mit roten Dämpfen von Stickstoffperoxyd.

Zu dem Versuche geeigneten platinirten Asbest bereitet man sich durch Ausglühen von mit Platinsalmiak imprägnirtem Asbest.

Die Brennbarkeit des Ammoniakgases im Sauerstoffgase kann mittels des Sauerstoffgebläses (Figur 47 auf S. 124), oder auch in folgender Weise demonstrirt werden (Fig. 77).

Fig. 77.



Ammoniak ist brennbar.

Ammoniak mit Sauerstoff gemischt ist brennbar.

In dem weithalsigen Kolben *A* erhitzt man sehr konzentrirtes wässeriges Ammoniak zum Kochen und leitet aus dem Gasometer *B* einen raschen Strom von reinem Sauerstoffgase in die kochende Flüssigkeit. Nähert man nun der Mündung des Kolbens einen brennenden Span, so verbrennt das Gasgemenge von Ammoniak- und Sauerstoffgas mit gelber Flamme an der Mündung, und die Flamme währt so lange, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist.

Fig. 78.

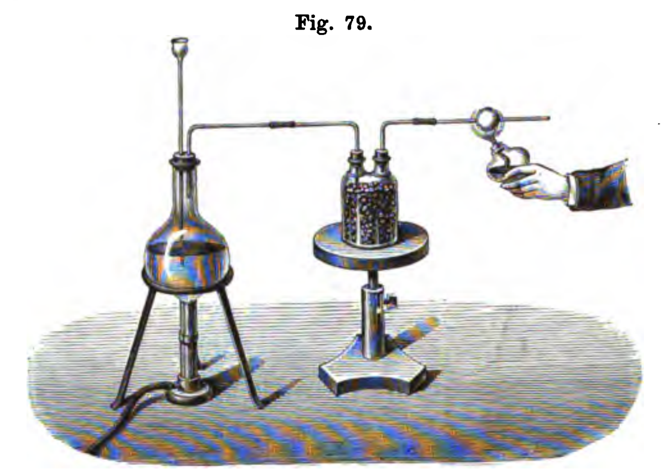


Ammoniumnitrit aus Ammoniak.

Die bei der Verbrennung des Ammoniaks entstehende Hitze ist zu gering, als dafs es ohne äufsere Wärmezufuhr in gewöhnlicher Luft fortbrennen sollte. Leitet man dagegen Ammoniakgas in die unteren Luftlöcher eines brennenden Bunsenbrenners, so kann man die Leuchtgaszufuhr ganz klein stellen und erhält so eine grofse gelbe Flamme, welche der Hauptsache nach nur aus brennendem Ammoniak besteht, welcher durch eine kleine Menge beigemengten Leuchtgases am Erlöschen verhindert wird.

Die langsame Verbrennung des Ammoniaks unter Bildung von Ammoniumnitrit macht nachstehender Versuch anschaulich. In einem Becherglase befindet sich Ammoniakflüssigkeit, und darüber in passender Weise befestigt eine Platindrahtspirale (Fig. 78, a. v. S.). Man erwärmt das Ammoniak

Fig. 79.



Wasserstoff aus Ammoniak.

gelinde und läfst einen raschen Sauerstoffstrom hindurchgehen. Die Berührung mit der Platinspirale veranlafst eine langsame Verbrennung des Ammoniaks, wobei die Platinspirale ins Glühen kommt, und sich das Becherglas mit weifsen Nebeln von Ammoniumnitrit erfüllt. Wird der Versuch länger fortgesetzt, so treten rote Dämpfe von NO_2 und N_2O_3 auf.

Die Zersetzung des Ammoniaks durch Kalium unter Freiwerden des Wasserstoffs und Bildung von Kaliumamid:

$$2K + 2NH_3 = 2KNH_2 + H_2$$

bewirkt man am einfachsten, indem man mit Natronkalk sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas durch eine Kugelröhre leitet, in welcher sich ein Stückchen blankes Kalium befindet (Fig. 79). Beim Erwärmen verwandelt sich das Metall in eine tiefblaue, dann olivengrüne Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen fleischroten Masse erstarrt. Bei der Reaktion entwickelt sich Wasserstoffgas, welches fortbrennt, wenn man der Mündung der Röhre eine Flamme nähert. Zum Gelingen des Experimentes ist es notwendig, jede Spur von Feuchtigkeit und von Luftsauerstoff fern zu halten und die Erhitzung des Metalles erst dann zu beginnen, wenn der Apparat mit reinem Ammoniakgase gefüllt ist.

Hydroxylamin, $NH_2(OH)$.

Synonymon: Oxyammoniak.

Molekulargewicht $NH_3O = 32{,}81$. Schmelzpunkt $+ 33^0$, Siedepunkt bei 22 mm Druck $+ 58^0$; specifisches Gewicht 1,35. Prozentische Zusammensetzung: 48,40 Proz. Sauerstoff, 42,46 Proz. Stickstoff, 9,14 Proz. Wasserstoff.

Bildung.

Das Hydroxylamin bildet sich durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Stickoxyd:

$$NO + 3H = NH_2(OH).$$

Auch höhere Oxyde des Stickstoffs können zu Hydroxylamin reduzirt werden, die Salpetersäure am besten dann, wenn man ihr Hydroxyl vor zu weitgehender Reduktion durch Veresterung (vergl. bei Kohlenstoff) schützt, also z. B. das Äthylnitrat mit Reduktionsmitteln (z. B. mit Zinnchlorür und Salzsäure) behandelt. Hydroxylaminsalze bilden sich ferner bei der Spaltung von Oximen mit Mineralsäuren; so erhält man das salzsaure Salz sehr leicht bei der Einwirkung kalter konzentrirter Salzsäure auf Knallquecksilber (siehe bei Quecksilber).

Darstellung. Zur Darstellung des Hydroxylamins geht man vom hydroxylamindisulfonsauren Kalium aus (vergl. bei Schwefelsäure), welches beim Erhitzen mit Wasser schwefelsaures Hydroxylamin liefert. Mit Chlorbaryum wird das schwefelsaure Hydroxylamin in Hydroxylaminchlorhydrat umgewandelt, welches man in Methylalkohol löst und mit einer methylalkoholischen Lösung von metallischem Natrium umsetzt. Man filtrirt von ausgeschiedenem Kochsalz ab und destillirt unter vermindertem Drucke, wobei zuerst der Methylalkohol, dann das in der gut gekühlten Vorlage erstarrende Hydroxylamin übergeht.

Oder man destillirt trockenes tertiäres Hydroxylaminphosphat im luftleeren Raume auf freier Flamme, bis die rückständige Schmelze 170° zeigt und fängt das übergehende Hydroxylamin in eisgekühlter Vorlage auf (Uhlenhuth).

Eigenschaften. Das freie Hydroxylamin ist eine geruchlose, aus weißen Nadeln bestehende Krystallmasse, welche sehr hygroskopisch ist, an der Luft zerfliesst, bei 33° schmilzt und unter 60 mm Druck bei 70°, unter 22 mm Druck bei 58° destillirt. Das Hydroxylamin ist viel schwerer als Wasser; es besitzt das auffallend hohe specifische Gewicht 1,35. Es ist brennbar und zersetzt sich beim unvorsichtigen Erhitzen unter Explosion. Wie das Wasser H—OH, so besitzt auch das Hydroxylamin NH_2—OH basische und saure Eigenschaften zugleich. Nur die Salze des Hydroxylamins mit Säuren sind beständig; sie werden im Anschluß an die Ammoniumsalze bei den Alkalien beschrieben werden. In Wasser ist das Hydroxylamin in jedem Verhältnisse löslich: die Lösungen reagiren alkalisch, aber lange nicht so stark wie diejenigen des Ammoniaks oder gar des Hydrazins. Wir nennen deshalb das Hydroxylamin eine schwache Base.

Reaktionen des Hydroxylamins. Durch Reduktion geht das Hydroxylamin leicht in Ammoniak über:

$$NH_3O + 2H = NH_3 + H_2O,$$

so z. B. wenn man es in alkalischer Lösung mit Eisenvitriol versetzt, der dabei in Eisenhydroxyd übergeht. Anderseits hat das Hydroxylamin auch selbst starke reduzirende Eigenschaften. Man erkennt das Hydroxylamin noch in einer Verdünnung von 1 : 100000 daran, daſs es aus einer heiſsen alkalischen Kupferlösung sofort rotes Kupferoxydul, aus einer kalten alkalischen Kupferlösung dagegen gelbes Kupferhydroxydul fällt. Charakteristisch für das Hydroxylamin ist ferner seine Fähigkeit, mit Aldehyden eigentümliche Verbindungen, die Oxime,

zu bilden, welche sowohl schwach basische, als auch schwach saure Eigenschaften besitzen.

Bei energischer Oxydation geht das Hydroxylamin in salpetrige Säure über:

$$NH_2(OH) + 2O = NO(OH) + H_2O.$$

Unter gewissen Umständen läfst sich aber die Oxydation, wie wir bereits auf S. 180 gesehen haben, auch so leiten, dafs nur zwei Wasserstoffatome, die im Hydroxylamin an Stickstoff gebunden sind, fortoxydirt werden:

$$H_2N(OH) + O = H_2O + N(OH);$$

die so entstehenden Reste N(OH) treten dann paarweise zu untersalpetriger Säure zusammen. Dies ist z. B. der Fall, wenn man Hydroxylamin bei Gegenwart von Alkali mit dem Chlorid der Benzolsulfosäure, $C_6H_5.SO_2Cl$, zusammenbringt: das Hydroxylamin geht dabei unter Abgabe von Wasserstoff in untersalpetrige Säure über, während die Benzolsulfosäure, $C_6H_5.SO_3H$, sich unter Sauerstoffverlust in Benzolsulfinsäure, $C_6H_5.SO_2H$, verwandelt. Als Zwischenprodukt bildet sich eine komplizirtere Verbindung, welche man als Benzsulfhydroxamsäure bezeichnet.

Nachweis und Bestimmung des Hydroxylamins und Hydrazins.

Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Ammoniummetavanadinat NH_4VO_3 oxydirt Hydroxylamin sowie auch Hydrazin zu Stickgas:

$$(NH_3O)_2H_2SO_4 + O = H_2SO_4 + 3H_2O + N_2;$$
$$(N_2H_4)H_2SO_4 + 2O = H_2SO_4 + 2H_2O + N_2.$$

Entweder wird der freigewordene Stickstoff aufgefangen und gemessen oder man bestimmt mafsanalytisch mittels $KMnO_4$ die Menge des zu blauem Divanadylsulfat, $V_2O_2(SO_4)_2$, reduzirten Vanadinsalzes. Zum qualitativen Nachweise des Hydroxylamins schüttelt man die wässerige Lösung nach Bamberger unter Natriumacetatzusatz mit einem Tropfen Benzoylchlorid, säuert mit Salzsäure an und weist die entsandene Benzhydroxamsäure durch Eisenchloridlösung nach (violettrote Färbung).

Das Hydroxylamin ist im Jahre 1865 von Lossen entdeckt und 1891 von Lobry de Bruyn rein dargestellt worden.

II. Gruppe:

Edelgase.

Helium, He[1]).

Atomgewicht He = 4,0. Molekulargewicht He = 4,0. Specifisches Gewicht (Wasserstoff = 1): 2,0. Absolutes Gewicht: 100 ccm wiegen 0,018 g. Dichte (Luft = 1): 0,14. Wertigkeit unbekannt.

Vorkommen.

Das Helium findet sich in den den glühenden Sonnenball umgebenden leichten Gasmassen. Beobachtet man das Spektrum der Protuberanzen, d. h. derjenigen glühenden Gasmassen, welche durch eruptive Prozesse hoch über die Oberfläche der Sonne herausgeschleudert

[1]) Die nachfolgenden Kapitel über Edelgase sind nach eigenen, zum gröfsten Teile anderweitig noch nicht veröffentlichten Untersuchungen bearbeitet; Prof. Ramsay hatte die Güte eine Revision davon zu lesen.

werden, so findet man darin eine charakteristische, der Natriumlinie benachbarte Heliumlinie im gelben Teile des Spektrums (vergl. das Heliumspektrum auf beistehender Tafel II). In der Atmosphäre unserer Erde findet sich das Helium ebenfalls (S. 219), aber nur in außerordentlich geringer Menge; etwas mehr in einigen stickstoffhaltigen Quellen, z. B. der Schwefelquelle Raillère in Cauterets (Pyrenäen). Die Hauptmenge des auf der Erde anscheinend überhaupt nur spärlich vorkommenden Heliums findet sich in gebundenem Zustande in Mineralien, wo es den gebundenen Stickstoff teils begleitet, teils ersetzt. Diejenigen Mineralien, in welchen das Helium regelmäßig oder doch häufig vorkommt, sind die namentlich in Skandinavien verbreiteten eigentümlichen Gesteine, die gleichzeitig reich an seltenen Erden sind: Uran, Thorium, Yttrium, Titan, Tantal, Niob, und ähnliche seltene Grundstoffe enthalten. In diesen Mineralien begleitet das Helium den Stickstoff [1]), und ersetzt ihn auch mitunter fast vollständig. Als Mineralien, in denen sich nicht nur Spuren, sondern meist bemerkbare Mengen von Helium vorfinden, sind Cleveït, Euxenit, Ytterspat, Monazit, Aeschynit, Fergusonit zu nennen.

Darstellung.

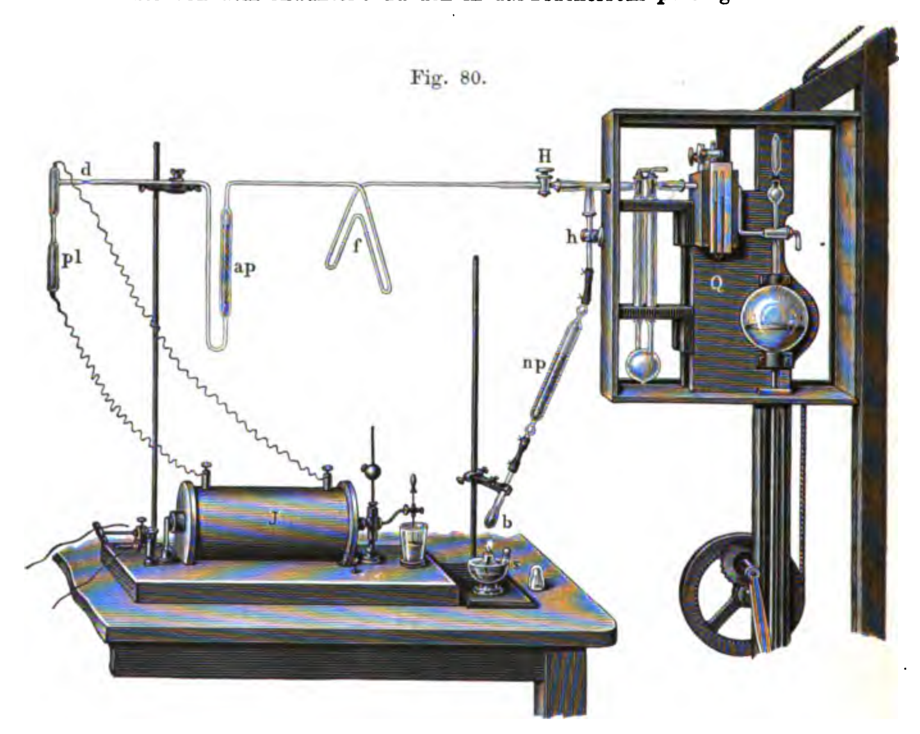
Zur Darstellung des Heliums eignet sich in erster Linie der Cleveït; auch können gewisse Sorten von Euxenit und von Fergusonit mit Vorteil verwandt werden. Man erhitzt das gepulverte Mineral kurze Zeit für sich an der Luft oder im Vakuum, um Wasser, Kohlendioxyd und andere Gase, welche in diesen Mineralien weniger fest gebunden sind als das Helium, zu entfernen. Das so vorbereitete Mineral mischt man mit dem gleichen Gewicht geschmolzenen und gepulverten Kaliumdichromats und erhitzt das Gemisch mit mäßiger Flamme bis zum Schmelzen des Dichromats, wobei unter lebhaftem Aufschäumen das Helium entweicht. Man benutzt zweckmäßig zu dieser Operation kleine Birnen aus schwer schmelzbarem Glase, die man sich aus einem Stück Verbrennungsrohr am Gebläse vor einem flachen Stück Holzkohle sehr leicht selbst herstellen kann. Eine solche, mit dem Gemisch von Cleveït und Kaliumdichromat gefüllte Glasbirne wird durch Schlauchverbindung mit einem Natronkalk und Phosphorpentoxyd enthaltenden Trockenrohr *np* und dieses wieder in der gleichen Weise mit der Quecksilberluftpumpe *Q* verbunden (siehe Fig. 80, a. f. S.). Da es auf absolute Luftdichtigkeit der Verbindungen hierbei ganz besonders ankommt, so wird der Schlauch, so weit er auf dem Glasrohr aufsitzt, mit Gummifäden umwickelt. (Oder man erweitert die Mündung der Glasbirne, so daß das kurzgeschnittene Schlauchstück einige Centimeter tief hineinpaßt, und gießt Quecksilber zur Abdichtung auf diesen Verschluß.) Nachdem der Hahn *h* geöffnet und die Birne *b* mittels der Quecksilberluftpumpe *Q* luftleer gepumpt worden ist, man sich auch von der vollkommenen Dichtheit des Apparates überzeugt hat, öffnet man den Hahn *H*, welcher durch Glasschliff mit der Pumpe verbunden ist und pumpt nunmehr auch die sich an diesen Hahn anschließenden Teile des Apparates vollkommen luftleer. Um hier jede Kautschukverbindung zu vermeiden, ist das Plückerrohr *pl* (ein Geißler'sches Rohr mit Aluminiumelektroden, das zur bequemeren Beobachtung am Spektroskop in der Mitte zur Kapillare verjüngt ist) an das Trockenrohr *ap* direkt an-

[1]) Über das Vorkommen gebundenen Stickstoffs im Urgestein vergl. S. 143.

geschmolzen und, um den Apparat weniger zerbrechlich zu machen, zwischen *H* und *ap* eine Feder *f* aus Glasrohr (Kundt'sche Glasfeder) eingeschaltet. Diese Glasfeder ermöglicht es, die Lage des Plückerrohres *pl* innerhalb ziemlich weiter Grenzen zu verändern, ohne dafs ein Abbrechen zu befürchten wäre; eine solche Beweglichkeit ist deswegen sehr wünschenswert, weil die Kapillare des Rohres *pl* genau auf den Spalt eines Spektroskops eingestellt werden mufs. Das Spektroskop ist in unserer Fig. 80 der besseren Übersichtlichkeit halber fortgelassen.

Ist der ganze Apparat vollkommen luftleer, was man daraus ersieht, dafs der von dem Induktor *J* zu den in das Plückerrohr *pl* eingeschmolzenen

Fig. 80.



Darstellung von Helium aus Cleveït. Q *Quecksilberluftpumpe,* h *und* H *Glashähne,* f *Glasfeder,* np *und* ap *Trockenröhren,* b *Glasbirne,* pl *Plückerrohr,* J *Induktor,* s *Spirituslampe.*

Aluminiumdrähten geführte Strom reichlich grünes Kathodenlicht erzeugt, welches das ganze Rohr *pl* anfüllt, so schliefst man die Pumpe *Q* ab und erhitzt die Glasbirne *b* mittels der Spirituslampe *s*. Das entwickelte Helium, in dem Rohre *np* von den letzten Spuren von Kohlensäure und Wasserdampf befreit, tritt durch die geöffneten Glashähne *h* und *H*, das federnde Rohr *f* und das Trockenrohr *ap* in das zur Aufnahme des Edelgases bestimmte Rohr *pl*. Das Rohr *ap* ist mit einem Gemisch von echtem Goldschaum und Phosphorpentoxyd gefüllt. Der Goldschaum ist notwendig, um die Quecksilberdämpfe, welche von der Pumpe herrühren, zurückzuhalten. Die Vernachlässigung dieser Vorsichtsmafsregel hat Berthelot zu einem schweren Irrtume geführt (vergl. Liebig's Annalen 1895, **287**, 230). Sobald die ersten

Spuren von Helium in das Rohr *pl* eintreten, verschwindet das grüne Kathodenlicht und das Rohr strahlt statt dessen ein intensives, wohlthuendes Licht aus, das ein wenig ins Gelbliche und zugleich nach Rosa spielt. Das Spektroskop zerlegt dieses fast weifse Licht in eine Reihe farbiger, scharf abgegrenzter Linien, von denen die gelbe Linie sich ganz besonders durch glänzende Helligkeit auszeichnet. Wenn das Spektrum seine volle Intensität erreicht hat, so schmilzt man das Rohr *pl* an der verjüngten Stelle *d* ab. Sauerstoffgas mischt sich dem so erzeugten Helium nur dann bei, wenn man die Birne *b* zu stark und unvorsichtig erhitzt; eine kleine Beimengung von Sauerstoff stört übrigens die Beobachtung des Heliumspektrums gar nicht, da die einzige Linie des Sauerstoffs, welche unter den hier obwaltenden Bedingungen sichtbar zu werden pflegt (vergl. das Sauerstoffspektrum auf Tafel I, S. 114), in der Lichtstärke hinter den blendend hellen Heliumlinien aufserordentlich zurücktritt. Statt einer Plückerröhre kann man natürlich eine ganze Anzahl solcher Röhren gleichzeitig an den Apparat anschmelzen und in einer Operation mit Helium füllen. Ein helles Heliumspektrum liefern solche Rohre bereits bei sehr geringem Gasdruck; es genügt eine Gasmenge, welche einem Drucke von 1 bis 3 mm Quecksilber entspricht; die hellste Heliumlinie (Wellenlänge 587,6 mμ) sieht man noch bei aufserordentlich viel kleineren Drucken. Im Folgenden sind die wichtigsten Linien der Spektren des Heliums und der übrigen Edelgase, wie sie auf Tafel II abgebildet sind, nach ihren Wellenlängen angegeben. Bei Helium und Argon sind die auf S. 114 für die Hauptgase angegebenen Bedingungen innegehalten worden; bei Neon, Krypton und Argon wurde in den Stromkreis aufser dem Plückerrohr noch eine Leydener Flasche und eine Funkenstrecke von 1 mm hintereinander eingeschaltet. Für das blaue Argonspektrum wurde dagegen der Röhre parallel eine Leydener Flasche von mäfsiger Gröfse eingeschaltet.

1. Spektrum des Heliums: nur ganz scharfe Linien.

707 mμ	schwach	495 mμ	stark.
688 „	mittelstark	470 „	stark.
587 „	blendend hell	446 „	stark.
502 „	sehr stark		

2. Spektrum des Neons.

Wellenlänge mμ	Helligkeit	Wellenlänge mμ	Helligkeit	Wellenlänge mμ	Helligkeit
703	3	626	4	540	4
693	3	621	3	534	3
672	4	616	3	532	3
668	5	614	5	520	1
659	4	610	5	518	1
650	6	608	4	514	1
641	7	604	3	511	2
639	4	598	3	508	1
634	4	595	5	501	3
630	3	585	6		

3. *Spektra des Argons.*

a) Rotes Spektrum (Druck 3 mm):

707 m μ schwach
696 „ halbstark

674 m μ	561 m μ	450 m μ	starke Linien.
640 „	556 „	435 „	
629 „	550 „	433 „	
602 „	545 „	420 „	
591 „	519 „	419 „	
574 „	517 „	416 „	

b) Blaues Spektrum (Druck unter 1 mm, hohe Spannung):

707 m μ	500 m μ	480 m μ	443 m μ
695 „	496 „	473 „	440 „
514 „	492,3 „	461 „	438 „
505 „	487 „	448 „	435 „

c) Grünes Spektrum (Spektrum von Dorn, Druck 100 bis 200 mm):

707 m μ	559 m μ	510 m μ
696 „	555 „	474 „
656 bis 626 m μ helle Bande	551 „	472 „
619 „ 612 „ Bande	547 „	470 „
605 „ 600 „ „	545 „	468 „
596 m μ	544 „	432 „
592 „	517 „ sehr hell	421 „
564 „ sehr hell	513 „	

4. *Spektrum des Kryptons.*

Wellenlänge m μ	Helligkeit	Wellenlänge m μ	Helligkeit	Wellenlänge m μ	Helligkeit
646	3	558	10	463	2
643	3	518	3	457	1
609	3	483	1	450	5
607	3	485	1	445	3
602	3	477	4	438	4
600	3	474	5	431	5
566	3	466	2	427	4

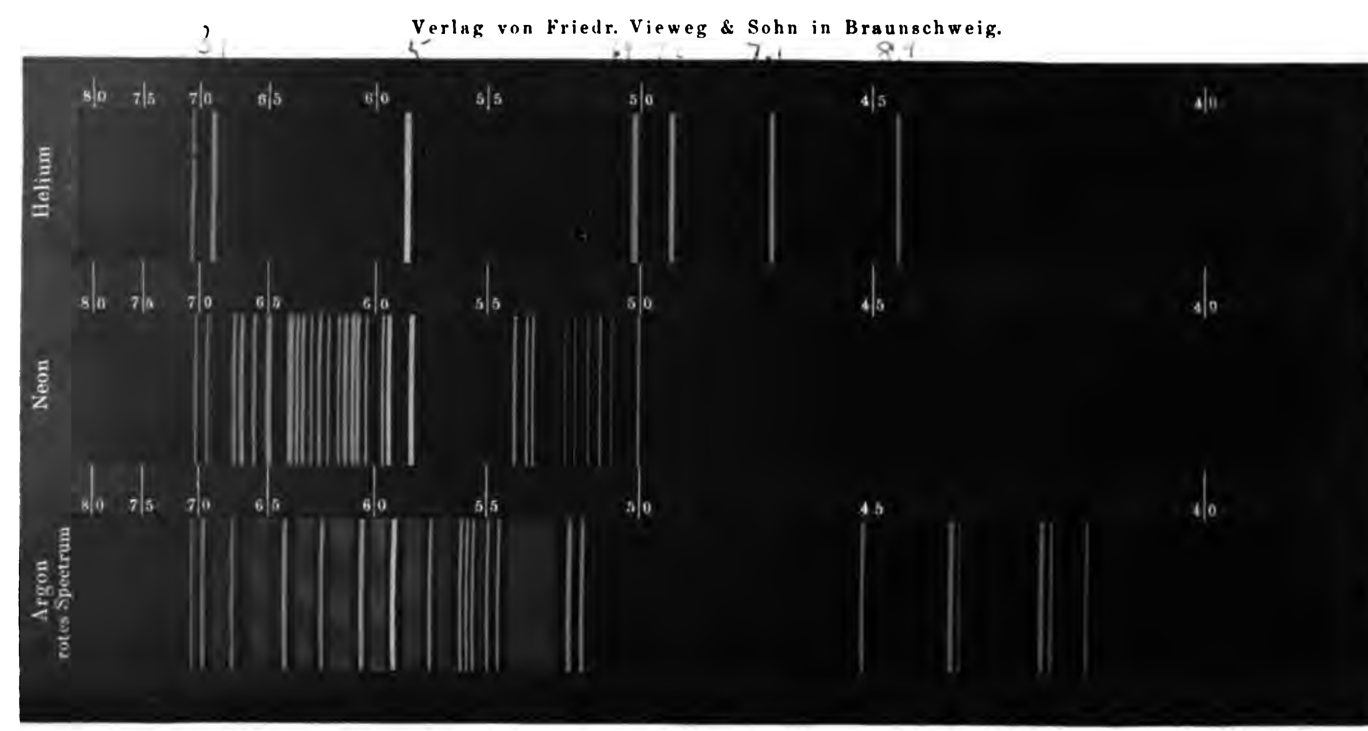
5. *Spektrum des Xenons.*

Wellenlänge m μ	Helligkeit	Wellenlänge m μ	Helligkeit	Wellenlänge m μ	Helligkeit
619	6	503	3	467	7
582	3	492	10	463	5
547	3	483	3	459	1
542	4	481	5	453	2
533	2	474	5	450	3
529	4				

Spektra der Edelgase.

Zu Seite 212 von Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2. Aufl.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.





Xenon
Krypton
Argon
grünes Spectrum
Argon
blaues Spectrum
8|0
7|5
7|0
6|5
6|0
5|5
5|0
4|5
4|0

keit
ord
spa
Gas
verf
— 2
und
förr
dicl

An
Fo
inn
Scl
sto
Zw
fer
(be
übe
den
beh
(ve

wie
Mo
Sti
im
Un
Be

(ve
von
ger
gell
etw
zu
und
die
des
als
von
bea
spe
der

zus
setz

Die Haupteigenschaften des Heliums sind seine grofse Leichtigkeit, seine Leitfähigkeit für den elektrischen Strom und die aufserordentlich intensive Lichterzeugung bei der Einwirkung stark gespannter Ströme. Helium ist das zweitleichteste von allen bekannten Gasen; seine Dichte ist nur die doppelte des Wasserstoffs. Das Helium verflüssigt sich nach Olszewski noch nicht bei einer Temperatur von — 264°; auch bei Anwendung gröfserer Mengen flüssigen Wasserstoffs und bei einem Überdruck von 1 Atm. bleibt reines Helium völlig gasförmig (Ramsay und Travers). Kein anderes Gas leistet der Verdichtung einen solchen Widerstand.

Eigenschaften des Heliums.

Helium entspricht auch insofern den an ein ideales Gas zu stellenden Anforderungen, als bei seiner Erwärmung alle zugeführte Energie in Form geradliniger Bewegung, also als Gasdruck auftritt, nichts von innermolekularer Energie zu bemerken ist. Daher leitet es auch den Schall in normaler Weise, während die Hauptgase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff bezüglich der Schallgeschwindigkeit infolge ihrer Zweiatomigkeit grofse Unregelmäfsigkeiten aufweisen. Damit hängt ferner zusammen, dafs das Verhältnis der beiden specifischen Wärmen (bei konstantem Druck und konstantem Volumen) bei dem Helium, überhaupt den Edelgasen wie bei den Metallen ein normales ist und den berechneten Wert $^5/_3$ oder 1,67 annimmt, während die drei bisher behandelten Hauptgase auch in dieser Hinsicht sich anomal verhalten (vergl. S. 44).

Helium leitet den Schall normal.

Dieses normale Verhalten des Heliums erklärt sich daraus, dafs es wie die ebenfalls die Elektricität gut leitenden Metalle aus einatomigen Molekülen besteht, während die Hauptgase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff polymerisirte Grundstoffe sind, bei denen die beiden Atome im Molekül Bewegungen gegen einander auszuführen vermögen, ein Umstand, welcher bei diesen Hauptgasen einen Teil der zugeführten Bewegungsenergie scheinbar verschwinden läfst.

Helium ist einatomig.

Ganz besonders charakteristisch für das Helium ist sein Spektrum (vergl. Tafel II). Alle Linien des Heliums sind ausnehmend klar und scharf, von Banden oder verwaschenen Streifen ist das Spektrum völlig frei. Die geringsten Spuren von Helium erkennt man noch an dem Auftreten der gelben Linie, welche sich in nächster Nähe der Natriumlinie befindet, aber etwas mehr nach dem stärker brechbaren (violetten) Ende des Spektrums zu liegt. Bei einem Spektralapparat, der in der gewöhnlichen Weise Blau und Violett auf der rechten, Rot auf der linken Seite zeigt, hat man also die Heliumlinie rechts von der Natriumlinie zu suchen. Wenn die Streuung des Apparates eben ausreicht, um die Natriumlinie bei feiner Spaltstellung als Doppellinie erkennen zu lassen, so liegt die Heliumlinie bereits so weit von der Natriumlinie ab, dafs eine Verwechselung ausgeschlossen ist. Man beachte jedoch, dafs es bei der aufserordentlichen Intensität des Heliumspektrums eines starken Natriumlichtes bedarf, damit die Natriumlinie neben der hellen Heliumlinie überhaupt sichtbar wird.

Heliumspektrum.

Erkennung des Heliums.

Im chemischen Verhalten scheint sich das Helium dem Stickstoff anzuschliefsen, welchen es in einer Anzahl von Mineralien begleitet oder ersetzt. Gleich diesem ist es in freiem Zustande sehr wenig geneigt, chemische

Chemisches Verhalten.

Verbindungen einzugehen. Gleichwohl ist das Helium zweifellos zur Bildung chemischer Verbindungen befähigt, wenn wir diese auch bisher noch nicht darzustellen vermögen. Die Entstehung der genannten heliumhaltigen Mineralien hat wahrscheinlich bei sehr hoher Temperatur stattgefunden, bei welcher ja auch der Stickstoff viel reaktionsfähiger ist als bei niederer Temperatur. Die einzige, bis jetzt bekannte, wohl charakterisirte, schön krystallisirte Heliumverbindung ist der Cleveït; dieses Mineral ist aber von so komplizirter Zusammensetzung, dafs wir über die Valenz des Heliums danach noch nichts aussagen können.

Geschichtliches.

Die gelbe Linie des Heliumspektrums wurde im Jahre 1868 von Janssen und nachher von Lockyer in der Sonnenchromosphäre und den Sonnenprotuberanzen aufgefunden; er erkannte in Gemeinschaft mit Frankland, dafs hier ein unbekanntes, dem Wasserstoff in seinem specifischen Gewichte nahestehendes Element vorliegen müsse und nannte dieses Element Helium (vom griechischen *ἥλιος*, *helios*, die Sonne). Palmieri fand bei der spektroskopischen Untersuchung eines irdischen Stoffes, nämlich eines lavaähnlichen Auswurfes des Vesuvkraters im Jahre 1882, dieselbe Linie. Ramsay und Cleve fanden unabhängig von einander im Jahre 1895, dafs der von Nordenskjöld aufgefundene Cleveït ein eigentümliches, durch Leichtigkeit ausgezeichnetes Edelgas enthält, welches bei der spektroskopischen Untersuchung neben den anderen hellen Linien die charakteristische gelbe Linie lieferte, welche als identisch mit der Heliumlinie des Sonnenspektrums erkannt wurde.

Neon, Ne.

Atomgewicht Ne = 19,86; Gasdichte (H = 1) 9,93.

Neon.

Dieses ebenfalls sehr niedrig siedende Edelgas ist ein Begleiter des Argons; verflüssigt man aus Luft dargestelltes Argongas unter Benutzung von im Vakuum siedender flüssiger Luft als Kühlmittel, so bildet das Neon den leichtflüchtigsten Teil. Die Trennung des Neons von dem Helium gelingt leicht durch Ausfrieren des Neons mittelst flüssigen Wasserstoffs; das Helium bleibt dabei gasförmig und kann mit Hülfe der Luftpumpe entfernt werden. Das Spektrum des Neons (S. 211 und Tafel II) zeichnet sich durch Reichtum an orangefarbenen Linien aus.

Argon, Ar.

Atomgewicht Ar = 39,7. Molekulargewicht Ar = 39,7. Specifisches Gewicht (Wasserstoff = 1): 19,85. Dichte (Luft = 1): 1,38. Siedepunkt — 185°, Schmelzpunkt — 189,5°.

Vorkommen.

Das Argon bildet einen nicht unwesentlichen Bestandteil der atmosphärischen Luft, von deren Gewicht es gegen 0,9 Prozent ausmacht; auch in einer Anzahl von Quellen kommt es vor, z. B. über 1 Prozent in den Geyserquellen von Reykjavik (Island), ferner in den Quellen von Wildbad im Schwarzwald, in der alten Schwefelquelle von Harrogate (Yorkshire, England) und in zahlreichen Pyrenäenquellen.

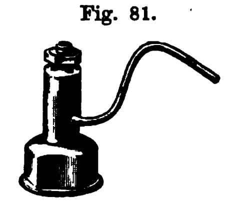
Darstellung.

Zur Darstellung des Argons geht man von gewöhnlicher atmosphärischer Luft aus, befreit diese durch Alkalien von Kohlensäure, durch die bekannten Trockenmittel von Wasserdampf und durch glühendes Magnesium von Sauerstoff und Stickstoff[1]). Was übrig bleibt, nennt man Argon (vom griechischen

[1]) Von anderen Autoren ist vorgeschrieben worden, den Luftsauerstoff vor dem Überleiten der Luft über das Magnesiummetall zu entfernen; es

ἀργος, *argos*, träge, d. h. zu chemischer Umsetzung nicht fähig). Um sämtlichen Stickstoff der Luft zu entfernen, mufs der zunächst gewonnene Luftrückstand (Rohargon) wiederholt über Magnesiummetall geleitet werden. Dies wird am bequemsten erreicht, indem man das Rohargon in einem geschlossenen Kreisstrome über glühendes Magnesium zirkuliren läfst, bis eine eingeschaltete Funkenstrecke bei spektroskopischer Untersuchung keine Spur des Stickstoffspektrums mehr erkennen läfst. Das Magnesium bringt man in ein nahtloses Eisenrohr von 110 cm Länge und 38 mm lichter Weite, welches in einen kräftig heizenden (Glaser'schen) Verbrennungsofen eingelegt werden kann. Die herausstehenden Enden des Rohres, welche kalt gehalten werden müssen, beschickt man nicht mit Magnesiumfeile, sondern füllt die hier verbleibenden leeren Räume mit ordinären Granaten aus. Sowohl das Magnesiummetall als auch die Granaten müssen vor der Verwendung durch Erhitzen sorgfältig von Fett und Feuchtigkeit befreit werden; bei dem Magnesium, welches in Form eines ziemlich feinen Pulvers (gefeilt und gesiebt) angewendet wird, mufs das Ausglühen im Wasserstoffstrome geschehen. Das Eisenrohr wird dann an beiden Enden durch Verschlufsstücke aus Rotgufs (Figur 81) verschlossen, welche innen mit passenden Schraubenwindungen versehen und zur bequemen Dichtung mit Weichblei ausgegossen sind. Diese Verschlufsstücke tragen, wie aus Figur 81 ersichtlich ist, einen seitlichen Ansatz aus ganz dünnem Messingrohr und sind am oberen Ende mit einer Stopfbüchse versehen, in welche die runden Enden eines in der Mitte kantigen, gegen 130 cm langen Rührers hineinpassen. Dieser eiserne Rührer ist in Figur 82 (a. f. S.) dargestellt; die an den Enden sitzenden Handhaben von Messing werden nur lose aufgesetzt, wenn man, infolge einer Verstopfung des mit Magnesium gefüllten Rohres, von dem Rührer Gebrauch zu machen genötigt ist. Die Figur 83 (a. f. S.) zeigt eine solche Handhabe von Messing mit ihrer auf das Ende des Rührers passenden vierkantigen Durchlochung.

Fig. 81.



Verschlufsstück aus Rotgufs (zur Argondarstellung).

Die Bewegung des kreisenden Gasstromes geschieht durch eine kleine Quecksilberpumpe mit vier Glashähnen, deren sanduhrartige Einrichtung durch Figur 84 erläutert wird. Sind, wie in unserer Figur, die Hähne *a* und *a'* geöffnet, die Hähne *b* und *b'* dagegen geschlossen, so fliefst das Quecksilber aus dem Bassin *B* in das Bassin *B'*, dort eine seinem Volumen gleiche Gasmenge verdrängend, welche in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung nach der Ausströmungsöffnung *Oa* fortgetrieben und durch eine in *Oe* einströmende neue Gasmenge ersetzt wird. Schliefst man nun die Hähne *a* und *a'*, stellt den Apparat auf den Kopf und öffnet die Hähne *b* und *b'*, so entleert sich das Bassin *B'*, es füllt sich *B* mit Quecksilber und eine entsprechende Gasmenge wird wiederum durch dieselbe Ausströmungsöffnung *Oa* herausgedrückt, eine entsprechende Gasmenge durch *Oe* angesogen. Wie man sieht, bleibt der Sinn der erzeugten Gasbewegung stets der gleiche,

---

führt dies aber zu einer ganz unnötigen Komplikation des Apparates, und, namentlich wenn man brennenden Phosphor oder Chromchlorürlösung als Absorptionsmittel verwendet, auch zur Gefahr einer Verunreinigung, z. B. mit sehr lästigen Arsenverbindungen. Da der Luftsauerstoff zur Bindung nur den vierten Teil von der für den Luftstickstoff erforderlichen Magnesiummenge beansprucht, so ist, wenn man die Luft direkt von dem Metall absorbiren läfst, der Mehrbedarf an Magnesiummetall verhältnismäfsig gering.

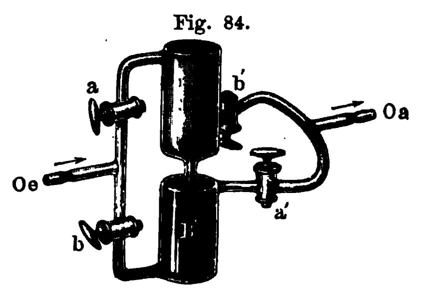
wie oft man auch die Gasuhr durch Umdrehung in Thätigkeit setzen möge und es gelingt so mittels dieses kleinen Apparates von etwa 17 cm Höhe, eine relativ grofse Gasmenge beliebig oft im Kreisstrome durch das Absorptionsrohr mit Magnesium hindurchzutreiben.

Fig. 83.

Handhabe von Messing (zur Argondarstellung).

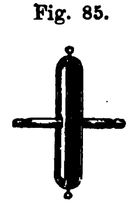
Die in Figür 85 abgebildete Funkenstrecke gestattet, während des Verlaufes der Operation jederzeit die Qualität des in den Apparaten kreisenden Gasstromes zu kontrolliren und das Fortschreiten der Reinheit des gewonnenen Argons zu beobachten. Man läfst zu diesem Zwecke zwischen den einander sehr nahestehenden Aluminiumdrähten des kleinen Apparates einen starkgespannten[1]) Induktionsstrom (dem Funkenröhrchen parallel wird als Kondensator eine Batterie von etwa sechs Leydener Flaschen eingeschaltet) übergehen, wobei schon mit unbewaffnetem Auge zu erkennen ist, wenn die

Fig. 84.



Quecksilberpumpe zur Bewegung des kreisenden Gasstromes (Argondarstellung). a, b, a', b' *Glashähne.* B *leeres,* B' *volles Quecksilberbassin.*

Fig. 85.



Funkenstrecke mit Aluminiumelektroden (zur Argondarstellung).

Fig. 82.

Eiserner Rührer (zur Argondarstellung).

Apparate sich mit Argon füllen; der Funke wird weifsleuchtend und gewinnt einen stärkeren Glanz. Im Spektroskop zeigen sich dann die Argonlinien, während die Stickstoffbanden allmählich verschwinden.

Einen Hülfsapparat, welcher die Gewinnung reinen Argons wesentlich erleichtert, zeigt die Fig. 86. Zwei Stücke nahtlosen Eisenrohres von je 185 mm Länge und 15 mm lichter Weite sind durch einen Bügel von dünnem, aber starkwandigem Kupferrohr mit einander verbunden und in den offenen Enden mit Verschraubungen aus Rotgufs versehen. Das eine dieser Eisenrohre wird mit etwas metallischem Lithium (vergl. S. 146) oder mit der Hempel'schen Mischung (S. 218), das andere mit Bleichromat beschickt. Das Bleichromat wird sofort erhitzt, sobald man den ganzen Apparat zur Argondarstellung in Thätigkeit setzt; es dient dazu, Spuren von Wasserstoff oder von Ammoniak,

[1]) Ein Induktor der auf S. 114 u. 210 angegebenen Art wird für diesen Zweck passend mit vier Akkumulatoren gespeist.

welche sich beim Überleiten von Gasen über Magnesium beziehungsweise Magnesiumnitrid stets bilden, zu zerstören. Das Lithium erhitzt man erst

Fig. 86.

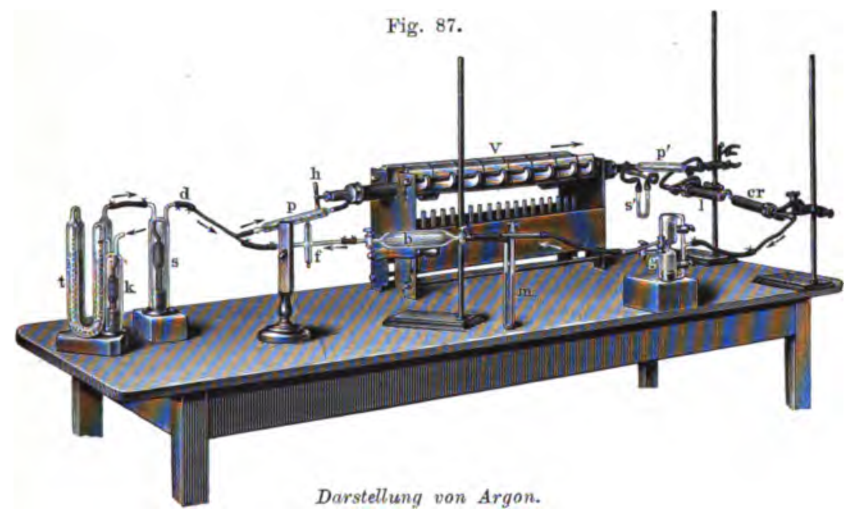


Doppelrohr für Lithium und Bleichromat (zur Argondarstellung).

dann, wenn das Spektroskop anzeigt, dafs bereits fast reines Argongas vorhanden ist; die letzten Spuren von Stickstoff werden dann durch das Lithium (oder die Hempel'sche Mischung) entfernt.

Der gesamte Apparat ist in Figur 87 dargestellt. Die zur Verarbeitung gelangende Luft tritt bei *k* durch eine Waschflasche mit Kalilauge in den Apparat ein, passirt die mit Natronkalk gefüllten Trockenröhren *t*, die mit

Fig. 87.



Darstellung von Argon.

k *Waschflasche mit Kalilauge.* t *Trockenrohre mit Natronkalk,* s *Waschflasche mit Schwefelsäure,* p *und* p' *Phosphorpentoxydrohre,* s' *Rohr mit Bimsstein und Schwefelsäure,* l *Eisenrohr mit Lithium,* cr *Eisenrohr mit Bleichromat,* g *Gasuhr zur Bewegung des Kreisstromes,* m *Manometer,* f *Funkenstrecke.*

destillirter Schwefelsäure beschickte Waschflasche *s* und tritt dann in den Kreisstrom ein. Sobald das in dem Verbrennungsofen *V* liegende Eisenrohr mit Magnesium glühend geworden ist, findet ein lebhaftes Ansaugen von Luft statt, welche in dem mit Phosphorpentoxyd gefüllten Rohre *p* von den letzten Spuren von Feuchtigkeit befreit wird, ehe sie in das Eisenrohr eintritt. Hat sich in dem Eisenrohr eine gewisse Menge von Argon angesammelt, so läfst das Zuströmen von Luft nach. Man setzt dann die zur Hälfte mit Quecksilber gefüllte Gasuhr *g* in Thätigkeit, welche den Gasstrom in dem durch die Pfeile angedeuteten Sinne in kreisförmige Bewegung setzt. Dadurch wird das Argon aus dem grofsen Eisenrohre herausgesaugt, es passirt die Reinigungsapparate *s'*, *p'*, *l* und *cr*, geht dann durch die Gasuhr und wird dem Ballon *b* zugeführt, welcher zur Aufbewahrung des Argons bestimmt ist. Sobald man in der beschriebenen Weise das Argon aus dem grofsen Eisenrohre herausgesaugt hat, nimmt das Magnesium wieder sehr lebhaft Luft auf,

was man an dem starken Gasstrome erkennt, welcher die Waschflaschen *k* und *s* durchstreicht. Will das Quecksilber in der Gasuhr *g* nicht mehr regelmäfsig ablaufen, so liegt eine Verstopfung des Rohres mit Magnesium vor, die deswegen sehr leicht eintritt, weil das Magnesiumnitrid einen gröfseren Raum einnimmt als das metallische Magnesium. Man hat dann nur nötig, den das grofse Eisenrohr der Länge nach durchsetzenden Rührer (Figur 82) ein wenig zu drehen, was mit Hülfe der Handhaben *h* sehr leicht geschehen kann. Zum Schlufs, wenn die Luftaufnahme nachläfst, verbindet man die Waschflasche *k* mit einem Gasometer und drückt auf diese Weise so lange Luft in den Apparat hinein, bis das Manometer *m* dauernd einen kleinen Überdruck anzeigt und schliefst dann das Argon bei *kl* durch eine Klemmschraube von der Aufsenluft ab. Will nun das Magnesium keinen Stickstoff mehr absorbiren und zeigt auch das bei der Funkenstrecke *f* beobachtete Spektrum das nahezu vollständige Verschwinden des Stickstoffs an, so erhitzt man zum Schlufs das mit metallischem Lithium gefüllte Rohr *l*, wodurch die letzten Spuren von Stickstoff rasch aufgenommen werden. Man verschliefst nun die beiden Hähne des Ballons *b* und bringt die hier gesammelte Argonmenge in Sicherheit. Das in den übrigen Teilen des Kreisstromes enthaltene Argon drückt man mit Hülfe von Kohlensäure heraus und fängt es über Kalilauge auf. Die so erhaltene Portion des Gases ist weniger rein, leistet aber vorzügliche Dienste bei einer Wiederholung der Darstellungsoperation. Läfst man nämlich einen solchen Argonvorrat zum Anfange der Operation anstatt Luft durch *k* eintreten, so wird die Dauer des Versuches natürlich ganz erheblich abgekürzt und man kann mit der gleichen Menge von Magnesiumpulver einen gröfseren Ballon *b* mit Argon anfüllen.

Hempel'sche Mischung.

An Stelle des Magnesiums ist auch ein Gemisch von Magnesium und Ätzkalk zur Absorption des Stickstoffs aus der Luft empfohlen worden; ein solches Gemisch soll, infolge intermediärer Bildung von metallischem Calcium, den Luftstickstoff noch schneller aufnehmen als das reine Magnesium. Indessen nimmt ein solches Gemisch natürlich einen erheblich gröfseren Raum ein als das reine Magnesiumpulver und ist nach dieser Hinsicht somit von geringerer Leistungsfähigkeit. Für die Darstellung kleiner Argonmengen empfiehlt Hempel als Stickstoffabsorptionsmittel ein Gemisch von 5 g grobgepulvertem, frisch gebranntem Calciumoxyd mit 1 g Magesiumfeile und $^1/_4$ g feingehacktem Natrium.

Eine ganz andere Methode, um Argon aus Luft zu gewinnen, beruht auf dem Verfahren von Cavendish (vergl. bei Stickstoff). Man mischt die Luft mit überschüssigem Sauerstoffgas und bewirkt durch elektrische Entladung die Vereinigung des Stickgases mit Sauerstoff zu Salpetersäure unter Mitwirkung von Wasserdampf. Diese Umsetzung wird aufserordentlich erleichtert durch die Anwesenheit von Ammoniakgas, welches sich mit der entstehenden Salpetersäure sofort zu festem Ammoniumnitrat vereinigt. Statt durch elektrische Entladung kann man eine solche Verbrennung des Luftstickstoffs auch durch Knallgasexplosion einleiten und die Absorption der Salpetersäure statt durch Ammoniak durch Alkalilauge bewirken.

Eigenschaften.

Das Argon ist ein bei gewöhnlicher Temperatur permanentes, den Gasgesetzen mit grofser Genauigkeit gehorchendes einatomiges Gas, welchem das specifische Gewicht 19,81 (Wasserstoff = 1) und daher das Atomgewicht und Molekulargewicht 39,62 zukommt. Die specifische Wärme bei konstantem Druck beträgt 0,123 (Dittenberger), das Verhältnis der beiden specifischen Wärmen, berechnet aus der in geräumigen Röhren bestimmten Schallgeschwindigkeit, hat nach Dorn

den Wert 1,67. Die Ausströmungsgeschwindigkeit (S. 65) bestätigt die Einatomigkeit (S. 41) des Argons (Donnan). Das Lichtbrechungsvermögen ist etwas kleiner, die Viskosität erheblich gröfser als diejenige der Luft. Der Brechungsindex beträgt nach Rayleigh 0,96 und die Viskosität 1,21. Das Argon verdichtet sich erst bei sehr niederer Temperatur und siedet bei — 186,1° (Ramsay und Travers, aus Dampfdruckmessungen berechnet). Wenige Grade unterhalb seines Siedepunktes erstarrt es zu einer eisähnlichen Masse, welche bei — 189,5° schmilzt. Die kritische Temperatur liegt bei — 117,4°, dabei beträgt der kritische Druck 52,9 Atmosphären.

Das Argon leitet den elektrischen Strom wesentlich besser als die zweiatomigen Gase und giebt bei der elektrischen Entladung je nach dem im Plückerrohr vorhandenen Drucke und auch je nach der Natur des angewandten Stromes Spektra, welche alle sehr linienreich sind, aber unter einander wesentliche Verschiedenheiten aufweisen. Bei sehr starker Verdünnung und Spannung (unter 1 mm Druck) treten die blauen Linien, bei einem Drucke von etwa 3 mm und geringerer Spannung die roten Linien stärker hervor; bei sehr starken Stromintensitäten und Konzentrationen von 20 mm an ändert sich die Helligkeit der Linien (Weifses Spektrum von Eder und Valenta). Bei noch gröfserer Konzentration (100 bis 200 mm Druck) erhält man wieder ein wesentlich anderes Bild, welches helle grüne Linien enthält (Dorn'sches Argonspektrum). Das rote, das blaue und das Dorn'sche Argonspektrum sind auf Tafel II, nach der Natur gezeichnet, wiedergegeben (siehe bei Helium, S. 212). Alle drei Spektra haben nur zwei verhältnismäfsig schwache Linien im Rot ($\lambda = 707$ und $\lambda = 696$) mit einander gemeinsam.

Argon ist in Wasser löslich, und zwar bei Zimmertemperatur etwa 40 ccm im Liter. Infolgedessen findet man natürlich auch etwas Argon im Meerwasser, Flufswasser, Seewasser und Regenwasser. Die argonhaltigen Quellen, von denen oben (S. 214) die Rede war, enthalten das Edelgas teils gelöst, teils in Gasform.

Löslichkeit.

Verbindungen des Argons sind nicht bekannt; die hierüber hier und da gemachten Mitteilungen beruhen auf Irrtümern. Über das chemische Verhalten des Argons läfst sich daher vor der Hand nichts weiter aussagen, als dafs es ein aufserordentlich inertes Gas ist, welches mit keinem bekannten chemischen Stoffe reagirt. Da dieses Gas nur ein Atom im Molekül enthält, so mufs es ein Grundstoff sein. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dafs die als Argon bezeichneten Luftrückstände noch Beimengungen anderer inerter Gase enthalten und dafs die Eigenschaften des reinen Argons noch etwas andere sind als die des bis jetzt untersuchten Luftrückstandes. Jedenfalls enthält alles Argon Spuren von Helium, wie sich bei der spektroskopischen Untersuchung mit Sicherheit ergiebt. Die Behandlung mit flüssigem Wasserstoff oder das Waschen mit flüssigem Sauerstoff sind die besten

Chemisches Verhalten.

Mittel, um Spuren solcher Fremdgase aus dem Argon zu entfernen: die Atmolyse (Diffusion durch poröses Material) reicht dazu nicht aus.

Geschichtliches.

Cavendish beobachtete im Jahre 1785, daſs ein Rückstand von etwa 0,6 Volumprozent hinterbleibt, wenn man aus der Luft den Sauerstoff und den Stickstoff entfernt. Rayleigh fand 1894, daſs atmosphärischer (argonhaltiger) Stickstoff um $^1/_2$ Prozent schwerer ist als reiner Stickstoff (vergl. S. 144). Rayleigh und Ramsay stellten daher gröſsere Mengen des von Cavendish erwähnten Rückstandes her, nach Methoden, welche den oben beschriebenen ähnlich sind, und wiesen nach, daſs wir es hier mit einem eigentümlichen Grundstoffe zu thun haben, der vielleicht noch einen ihm in den physikalischen Eigenschaften ähnlichen Begleiter (Metargon?) besitzt.

Krypton und Xenon.

Viel besser charakterisirt als das zweifelhafte „Metargon" sind die hochsiedenden Begleiter des Argons, welche aus den beim Verdunsten gröſserer Mengen flüssiger Luft hinterbleibenden Rückständen herausgearbeitet werden können. Diese Rückstände sind ziemlich reich an Krypton, einem Edelgase, dessen Spektrum (vergl. S. 212 und Tafel II) namentlich durch eine grüne Linie auffällt, die auch bei unreinem Gase schon sehr hervortritt und identisch mit der grünen Linie des Nordlichtes ist. In äuſserst geringer Menge ist endlich in diesen Luftrückständen ein noch schwereres Edelgas enthalten, welchem Ramsay und Travers den Namen Xenon erteilt haben. Das Spektrum des Xenons (S. 212 und Tafel II) ist namentlich durch eine Anzahl blauer Linien ausgezeichnet; dabei muſs aber wohl beachtet werden, daſs das Xenon, ebenso wie das Argon, sehr verschiedenartige Spektralbilder liefert, je nach den Bedingungen, unter denen man die Entladung durch die Röhre gehen läſst. Nach den Untersuchungen ihrer Entdecker Ramsay und Travers kommt dem Krypton die Dichte 40,5 und dem Xenon die Dichte 63,55 zu, woraus sich die Atomgewichte $Kr = 81{,}0$ und $Xe = 127{,}1$ ergeben. Ladenburg und Krügel fanden freilich für Krypton die viel niedrigere Zahl $Kr = 58{,}4$, haben aber nach ihren eigenen spektroskopischen Angaben wohl ein Gemisch in Händen gehabt.

Die atmosphärische Luft.

Siedepunkt: inkonstant, beginnt bei — 195° zu sieden. Specifisches Gewicht im flüssigen Zustande (Wasser = 1): 0,9 bis 1,13 (je nach dem Sauerstoffgehalte); im gasförmigen Zustande (Wasserstoff = 1): 14,375. Absolutes Gewicht: 100 ccm unter Normalbedingungen wiegen 0,1293 g. Prozentische Zusammensetzung nach dem Gewicht: 100 g trockene Luft enthalten 75,95 g Stickstoff, 23,10 g Sauerstoff, 0,90 g Argon und 0,05 g Kohlendioxyd. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100,00 ccm trockene Luft enthalten im Durchschnitt 78,40 ccm Stickstoff, 20,94 ccm Sauerstoff, 0,63 ccm Argon und 0,03 ccm Kohlendioxyd. Der Wasserdampfgehalt der Luft beträgt im Durchschnitt 1,3 Volumprozente (oder 0,84 Gewichtsprozente).

Unter Atmosphäre (vom griechischen ἄτμος, *atmos*, der Dunst und σφαῖρα, *sphaira*, die Kugel) oder atmosphärischer Luft verstehen wir die unseren Planeten umgebende gasförmige Hülle, welche in innigster Beziehung zum Lebensprozesse der Tiere und Pflanzen steht. Die wesentlichsten, für die vegetativen Prozesse unumgänglich notwendigen Bestandteile der Luft sind Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf und Kohlendioxyd, sowie die in sehr kleiner Menge in der Atmosphäre vorkommenden Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff

und Wasserstoff (Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat). Die Luft ist ein Gemenge aller dieser wichtigen Substanzen, zu denen sich noch die Edelgase gesellen, die bis jetzt mehr ein theoretisches Interesse besitzen, da von einer Bedeutung dieser Stoffe für die Tier- oder Pflanzenwelt bislang noch nichts bekannt geworden ist. Unter allen diesen Substanzen überwiegen der Menge nach die beiden Hauptgase Stickstoff und Sauerstoff aufserordentlich.

Bestandteile trockener Luft pro 1 cbm und pro 1 kg.

784 Liter	Stickstoff	= 983 g		759,5 g	Stickstoff	= 605,5 Liter
209,4 „	Sauerstoff	= 299 „		231,0 „	Sauerstoff	= 162,0 „
6,3 „	Argon	= 10,4 „		9,0 „	Argon	= 5,25 „
0,3 „	Kohlensäure	= 0,6 „		0,5 „	Kohlensäure	= 0,25 „
1000,0 Liter	= 1 cbm Luft	= 1293,0 g		1000 g	= 1 kg Luft	= 773,0 Liter

Als Begleiter des Argons sind auch Helium, Neon, Krypton und Xenon in der Luft enthalten, aber nur in sehr geringen Mengen, zum Teil spärlicher als Gold im Meerwasser (600 cbm Luft enthalten nach Ramsay 4 ccm Xenon).

Auf den Gehalt der Luft an Sauerstoff, Stickstoff und Argon bleiben alle Verhältnisse des Klimas, der Erhebung über die Meeresfläche, der geographischen Breite, der Vegetation etc. ohne bemerkbaren Einflufs; es besitzt die Luft somit eine Unveränderlichkeit der Zusammensetzung, welche bei dem Umstande, dafs derselben durch die zahllosen Verbrennungs- und Oxydationsprozesse auf unserer Erdoberfläche, sowie durch die Respiration so vieler Millionen von Tieren und Menschen in jedem Augenblicke unseres Daseins grofse Quantitäten Sauerstoff entzogen werden, unverständlich bleiben würde, wüfste man nicht, dafs der Sauerstoff vermittelst der Pflanzen wieder in die Luft zurückkehrt (S. 86, vergl. auch bei Kohlenstoff).

Wassergehalt, Kohlensäuregehalt, Ozongehalt der Luft.

Viel weniger konstant ist der Gehalt der Luft an Wasserdampf, welcher im Durchschnitt dem Gewicht nach 0,84 Prozent beträgt. Da die Dichte des Wasserdampfes nur 0,62 beträgt, so ist feuchte Luft leichter als trockene. Auch der Kohlensäuregehalt ist gewissen Schwankungen unterworfen; er scheint in einer gewissen Höhe etwas gröfser zu sein (0,033 Prozent) als zu ebener Erde (0,029 Prozent), weil hier die Vegetation durch ihren ständigen grofsen Kohlensäurebedarf den Gehalt herabmindert, während Vulkane und Schlote die oberen Luftschichten mit Kohlendioxyd anreichern. Auch der an sich sehr minimale Gehalt der Luft an Ozon steigt nach Thierry in gröfseren Höhen bis zum vierfachen des Normalen, d. h. bis auf gegen 0,1 mg pro Kubikmeter.

Von einigen Forschern des Altertums, deren Ansichten, obwohl durch keine richtigen Beobachtungen und Versuche gestützt, jahrtausendelang die herrschenden wurden, ist die Luft als ein einfacher Körper, also als ein Grundstoff oder Element, angesehen worden. Die

Gründe, welche uns zwingen, die Luft nicht als eine chemische Verbindung, sondern als ein Gemenge aufzufassen, sind folgende:

1. In der atmosphärischen Luft finden sich die Eigenschaften sowohl des Sauerstoffs wie des Stickstoffs wieder, nur durch ihre gleichzeitige Gegenwart modifizirt, während durch Verbindung solcher Grundstoffe neue Körper mit neuen Eigenschaften entstehen.

2. Die Erfahrung lehrt, dafs bei der chemischen Vereinigung zweier Gase stets Wärme frei wird; wenn man aber Stickstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse mischt, wie sie in der Luft enthalten sind, so bemerkt man keinerlei Wärmeentwickelung, und das Gemenge besitzt gleichwohl alle Eigenschaften der atmosphärischen Luft.

3. Es ist ein allgemein gültiges Gesetz, dafs sich Gase stets nach einfachen Raumverhältnissen chemisch vereinigen. Das der gefundenen Zusammensetzung am meisten sich nähernde einfache Raumverhältnis der Bestandteile der atmosphärischen Luft wäre aber 80 Prozent Stickstoff und 20 Prozent Sauerstoff. Diese Zahlen entfernen sich von den gefundenen viel zu sehr, als dafs man die Differenz Beobachtungsfehlern oder der Unvollkommenheit der Methode zuschreiben könnte, wozu man um so weniger berechtigt ist, als die nach den verschiedensten Methoden angeführten Luftanalysen stets zu demselben Resultate geführt haben.

4. Wasser, mit atmosphärischer Luft geschüttelt, oder überhaupt längere Zeit damit in Berührung, löst eine gewisse Menge davon auf. Treibt man aber diese Luft aus dem Wasser aus und analysirt sie, so findet man, dafs sie nicht die Zusammensetzung besitzt, wie die atmosphärische Luft, was doch der Fall sein müfste, wenn die Luft eine chemische Verbindung wäre, sondern man findet sie sauerstoffreicher. 100 Raumteile einer solchen, vom Wasser aufgelösten Luft enthalten 34,9 Raumteile Sauerstoff und 65,1 Raumteile Stickstoff.

Eigenschaften der atmosphärischen Luft. Die Luft ist ein schlechter Wärme- und Elektricitätsleiter, namentlich im trockenen Zustande; ein Liter davon wiegt unter Normalbedingungen 1,293 g. Sie läfst sich bei niedriger Temperatur verflüssigen, wobei Kohlendioxyd, falls es nicht vorher entfernt ist, sich im festen Zustande abscheidet. Nach dem Filtriren der trüben Flüssigkeit hinterbleibt eine klare Mischung flüssigen Stickstoffs und Sauerstoffs, welche bereits bei dem Siedepunkte des Stickstoffs zu kochen beginnt. Während ein Gemisch flüssigen Stickstoffs mit flüssigem Sauerstoff in dem atmosphärischen Verhältnis ein specifisches Gewicht von 0,9 besitzt, sinkt die 50 bis 55 Proz. Sauerstoff enthaltende Lindeluft (S. 225), in genügenden Mengen in Wasser gegossen, darin unter. Je mehr Stickstoff die flüssige Luft verliert, desto bläulicher wird ihre Farbe und desto höher gleichzeitig ihr Siedepunkt und ihr specifisches Gewicht. Der schliefslich hinterbleibende Sauerstoff mit einem Gehalte von 7,6 Proz. Fremdgasen siedet nach Holborn und Wien bei — 183,2°, also anscheinend noch etwas höher als reiner Sauerstoff.

Flüssige Luft.

Aufbewahrung flüssiger Luft. Flüssige Luft läfst sich nur in offenen Gefäfsen aufbewahren. Man benutzt dazu nach Weinhold doppelwandige Gefäfse, deren Mantelraum sehr sorgfältig evakuirt ist, um die Wärmezufuhr durch Leitung auszuschliefsen. Vorzügliche Dienste leistet namentlich das neuerdings von Weinhold konstruirte vierwandige Gefäfs (Fig. 88), in welchem sich 20 bis 50 ccm flüssige Luft mehrere Stunden lang im stationären

Zustande halten. Zur längeren Aufbewahrung flüssiger Luft benutzt man Vakuumgefäfse, welche zur Abhaltung der strahlenden Wärme versilbert sind. Auf diese Weise gelingt es, ein Quantum von ein bis zwei Litern flüssiger Luft 8 bis 14 Tage lang zu erhalten, da der tägliche Verlust nur etwa 100 g beträgt.

Fig. 88.



Weinhold'sches Gefäfs für flüssige Luft.

Luftthermometer weichen etwas vom Wasserstoffthermometer ab.

Wegen der Tendenz der Luft, in den flüssigen Zustand überzugehen, zeigen Luftthermometer bei solchen Temperaturen, die nicht weit vom Siedepunkte der Luft abliegen, nicht mehr ganz richtig. Gegen ein Wasserstoff- oder Heliumthermometer zeigt das Luftthermometer (S. 32) bei — 185° um einen halben Grad, bei — 190° schon um 0,7° zu niedrig.

Der mittlere Druck der Luft an der Meeresfläche ist = dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe.

Der jährliche mittlere Druck, welchen die Luft an der Meeresfläche (Atlantischer Ocean unter dem 45. Grade nördl. Breite) ausübt, ist gleich dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe oder 1,033 kg pro Quadratcentimeter. Der Luftdruck und die Dichtigkeit der Luft nehmen mit der Erhebung über die Meeresfläche ab. Zu Potosi, in einer Höhe von 4296 m, beträgt der Luftdruck nur noch das 0,62fache von demjenigen, welcher am Ufer des Meeres herrscht. Aus Berechnungen ergiebt sich, dafs die atmosphärische Luft eine Grenze hat, und ihre Gesamthöhe ungefähr 80 km beträgt.

Die Dichtigkeit der Luft nimmt mit der Erhebung über die Meeresfläche ab.

Auch an der Meeresfläche ist indessen der Druck der Luft gewissen Schwankungen unterworfen, welche in ihrem wechselnden Feuchtigkeitsgehalte, in Luftströmungen und in der sphäroidischen Gestalt der Erde begründet sind.

Barometerstand. Normalbarometerstand.

Unter **Barometerstand** verstehen wir die Höhe der Quecksilbersäule im Barometer, die nach der Verschiedenheit des Luftdruckes natürlich eine verschiedene und dem Luftdrucke proportional ist. Unter **Normalbarometerstand** verstehen wir den mittleren Barometerstand an der Meeresfläche (Atlantischen Ocean), d. h. eine Höhe der Quecksilbersäule von 760 mm unter dem 45. Breitengrade (S. 78).

Hygienische Bedeutung des Luftwechsels.

Die **Diffusion** der atmosphärischen Luft durch poröse starre Körper ist von grofser **hygienischer** Wichtigkeit. Da der Mensch mit jedem Atemzuge etwa $^1/_2$ Liter, in der Stunde mehr als $^1/_2$ cbm Luft einatmet, die wieder ausgeatmete Luft aber in 100 ccm nur

16,03 ccm Sauerstoff und daneben 4,38 ccm Kohlendioxyd enthält, so ist ein Luftwechsel, d. h. die Zufuhr frischer, sauerstoffreicher und kohlensäurearmer Atemluft ein sanitäres Erfordernis. Der Gesamtverbrauch an Sauerstoff beträgt bei einem erwachsenen Menschen in 24 Stunden $^3/_4$ kg oder mehr als $^1/_2$ cbm Sauerstoff; diese Sauerstoffaufnahme geht nicht allein durch die Lungenatmung, sondern auch durch Hautatmung von statten. In unseren Wohnungen wird nun der zur Gesundheit notwendige Luftwechsel nicht allein durch das Öffnen der Fenster und Thüren vermittelt, sondern in viel höherem Grade durch die Poren unserer Mauerwände. Je leichter die Diffusion durch diese von statten geht, desto vollständiger wird der Luftwechsel sein; Ziegel und Sandsteine sind wegen ihrer porösen Beschaffenheit dem Marmor und Granit in dieser Beziehung vorzuziehen. Häuser von Eisen oder Glas, durch welche eine Diffusion schwierig oder nicht stattfindet, sind wegen mangelnden Luftwechsels nicht wohnlich. Die Schädlichkeit feuchter Wohnungen beruht zum Teil darauf, daſs die Feuchtigkeit die Poren der Bausteine wie des Mörtels in Form kleiner Wassersperren verschlieſst, und letztere dadurch für die Diffusion der Luft untauglich macht. Die Verwendung luftdichter Materialien, wie z. B. Gummi, zu Kleidungsstoffen ist aus dem erörterten Grunde nur in sehr engen Grenzen zulässig, denn den Gummistoffen fehlt die Luftdurchlässigkeit, die den porösen Textilstoffen in sehr vollkommenem Maſse eigen ist.

Diffusion der Luft durch Mauerwände und durch Textilstoffe.

Eudiometrische Methoden.

Die Methoden, deren man sich bedient, um die Zusammensetzung der Luft, sowohl der frischen, als auch solcher, die durch Atmungs- oder Verbrennungsvorgänge verändert ist, zu ermitteln, heiſsen eudiometrische. Sie beruhen alle darauf, daſs man einem vorher genau gemessenen Volumen Luft mittels eines leicht oxydirbaren Körpers, wie Wasserstoff, Phosphor, fein verteiltes Eisen u. a. m., den Sauerstoff entzieht, und das Volumen des verschwundenen Sauerstoffgases, oder das des rückständigen Stickstoffgases, durch Messung bestimmt. Geschieht die Sauerstoffentziehung durch Wasserstoff, so setzt dieselbe die chemische Vereinigung des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs mit dem Wasserstoffe durch den elektrischen Funken voraus. Man bestimmt, unter Berücksichtigung des Druckes und der Temperatur, das in einer Meſsröhre (Eudiometer) über Quecksilber abgesperrte, zu analysirende Luftvolumen genau, läſst etwa die Hälfte dieses Volumens an Wasserstoffgas hinzutreten, miſst das Volumen des Gasgemenges und veranlaſst die Verpuffung, indem man einen elektrischen Funken durch dasselbe schlagen läſst (S. 232). Sofort steigt das Quecksilber im Eudiometer, da nun natürlich ein Teil des Gases, nämlich der darin vorhandene Sauerstoff und eine gewisse Menge Wasserstoff, verschwunden ist. Nachdem sich das Eudiometer abgekühlt hat, miſst man das rückständige Gasvolumen. Da sich zu Wasser 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff vereinigen, so ist $^1/_3$ des verschwundenen Gases Sauerstoff gewesen, und damit der Sauerstoff bestimmt.

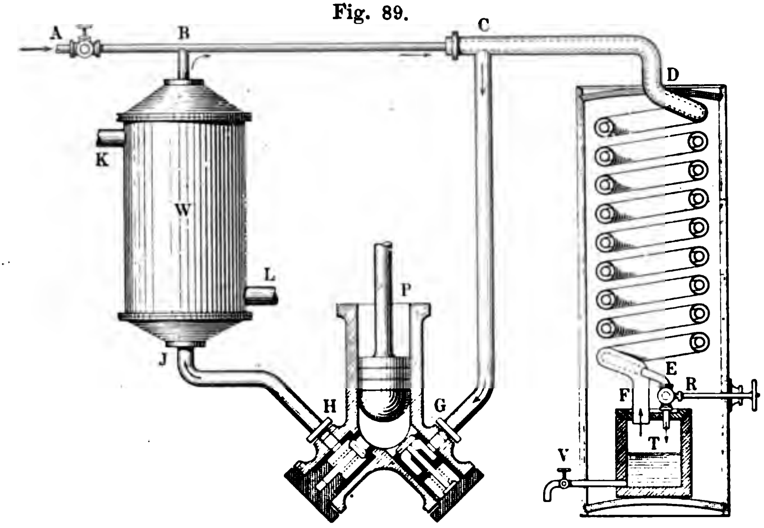
Die Menge des Wassers und der Kohlensäure in der Luft wird gewöhnlich bestimmt, indem man gemessene Volumina Luft durch vorher genau gewogene Röhren leitet, welche Substanzen enthalten, die das Wasser und die Kohlensäure vollständig zurückhalten. Zur Be-

stimmung des Wassers dienen mit Chlorcalcium gefüllte Röhren, zur Bestimmung der Kohlensäure mit Kalihydrat gefüllte. Ihre Gewichtszunahme entspricht dem Wasser- und Kohlensäuregehalte für das durchgeleitete Luftvolumen.

Technik und Experimente.

Zur Verflüssigung der Luft dienen Apparate von Tripler, von Hampson und von Linde. Diese Apparate bestehen im wesentlichen aus einem metallenen Doppelrohre von einigen Hundert Metern Länge, welches der Raumersparnis halber spiralförmig aufgewunden wird und auf unserer Fig. 89 im Durchschnitt sichtbar ist. Das innere Rohr hat etwa 3 cm, das äufsere Rohr 6 cm Durchmesser im Lichten. Dieses Doppelspiralrohr, in welchem

Fig. 89.

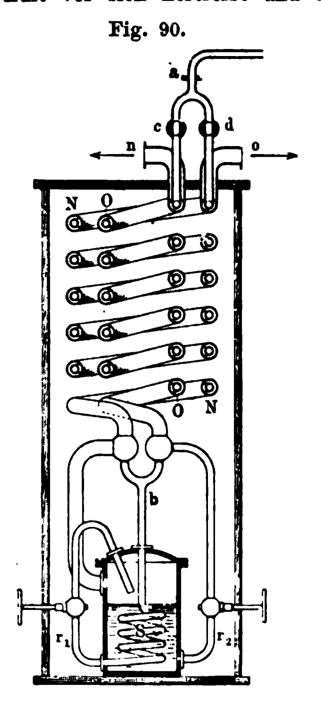


Schema des Apparats von Linde zur Darstellung flüssiger Luft.
E *innere Schlange hohen Druckes,* F *äufsere Schlange niederen Druckes,* R *Reduktionsventil,* T *Reservoir für flüssige Luft,* P *Pumpe,* W *Wasserkühler.*

bei der Inbetriebsetzung des Apparates allmählich eine sehr niedrige Temperatur entsteht, die schliefslich zur Verflüssigung aller Luftbestandteile führt, mufs gegen Erwärmung von aufsen her sehr sorgfältig geschützt werden, was zweckmäfsig durch Einbetten in Eiderdaunen oder in entfettete Wolle bewirkt wird. Durch das Ventil *A* läfst man Prefsluft in den Apparat eintreten und erzeugt durch die Pumpe *P* und genaue Einstellung des Drosselventils *R* solche Verhältnisse, dafs der Druck in dem inneren Eisenrohre etwa 200 Atmosphären, in dem äufseren Spiralrohre dagegen nur etwa 20 Atmosphären beträgt. Unter diesen Verhältnissen kann die Pumpe *P*, welche Luft von 20 Atmosphären Druck bei *G* ansaugt (stündlich ungefähr 20 cbm), natürlich bedeutend mehr Arbeit leisten, als wenn gewöhnliche Luft von nur einer Atmosphäre Druck in die Pumpe einströmen würde; sie befördert 20 mal soviel Luft. Diese Luft tritt bei *H* unter einem Drucke von etwa 200 Atmosphären natürlich in stark erhitztem Zustande aus und geht bei *I* durch einen Kühler, der bei *L* mit kaltem Wasser gespeist wird, welches bei *K* wieder ausfliefst. So wieder auf ge-

wöhnliche Temperatur abgekühlt, geht die Luft unter der genannten starken Pressung über *B* in dem 3 cm weiten Eisenrohre weiter, welches bei *C* in das umschliefsende Spiralrohr von 6 cm Weite eintritt und dasselbe nach einigen Hundert Metern Spiralwindung bei *E* wieder verläfst. Hier befindet sich einer der wichtigsten Teile des ganzen Apparates, nämlich das Reduzirventil *R*, welches so eingestellt wird, dafs der Druck hinter *R* nur noch 20 Atmosphären beträgt. Beim Ausströmen aus diesem Drosselventile tritt nun eine Abkühlung ein, da die hier ausströmende Luft die in dem weiten Spiralrohre enthaltene, immer noch auf 20 Atmosphären zusammengedrückte Luft vor sich hertreibt und dadurch Arbeit leistet. Die abgekühlte Luft tritt aus dem Bassin *T* bei *F* in das Schlangenrohr von 6 cm Durchmesser ein, um über *D*, *C* und *G* zur Pumpe *P* zurückzukehren. Auf dem ganzen, mehrere Hundert Meter langen Wege von *F* bis *D* kann diese abgekühlte Luft, da die Spirale von aufsen mit Wärmeschutzmasse sorgfältig umkleidet ist, nur auf Kosten der das engere Spiralrohr durchfliefsenden Luft höherer Spannung Wärme aufnehmen. Dieser Wärmeaustausch ist aber ein sehr vollständiger, da beide Luftströme nach dem vorzüglichen Princip des Gegenstromes an einander vorbeigeführt werden. Der Erfolg ist der, dafs die Luft hoher Pressung bei *E* mit immer niederer Temperatur aus dem Doppelrohre austritt, sich bei der Expansion in dem Gefäfse *T* immer noch weiter abkühlt und so im Laufe einiger Stunden die Temperatur von — 193° erreicht. Da dies der Siedepunkt der Luft ist, so findet eine weitere Abkühlung nicht statt, sondern von nun an verdichtet sich die Luft in dem Gefäfse *T* zur Flüssigkeit, und wenn man die so aus dem Stromkreise verschwindende Luft mit Hülfe des Ventils *A* ständig durch neue Prefsluft ersetzt, so erhält man pro Stunde einige Liter flüssiger Luft. Durch Öffnen des Ventils *V* läfst man die flüssige Luft ausfliefsen und fängt sie in Holzeimern auf; sie ist milchig trübe von ausgeschiedener Kohlensäure (Metargon, Krypton) und mufs daher durch ein Faltenfilter filtrirt werden; man sammelt das krystallhelle, bläuliche Filtrat zweckmäfsig in einem Weinhold'schen Gefäfse (S. 223). Ein durchsichtiges Vakuumgefäfs wird neuerdings auch unter dem Ventil *V* (Fig. 89) angeordnet und meist mit dem Apparat fest verbunden. Die diesem Vakuumgefäfs bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke entströmende kalte Luft kann dann auch noch zur Vorkühlung der Prefsluft dienen.

Fig. 90.



Darstellung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft nach Linde.

Da flüssige Luft bei der fraktionirten Destillation zunächst ihren Stickstoff verliert, während der durch seine blaue Farbe ausgezeichnete Sauerstoff flüssig zurückbleibt, so läfst sich das Linde'sche Verfahren auch zur Scheidung des Luftstickstoffs vom Luftsauerstoffe und zur Darstellung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft verwenden. Man giebt zu diesem Zwecke dem Linde'schen Apparate eine etwas andere

Form, welche in Figur 90 schematisch dargestellt ist. Die komprimirte Luft verteilt sich bei *a* in zwei Gegenstromapparate (*N* und *O*), vereinigt sich wieder bei *b*, strömt durch die im Sammelgefäfse liegende Rohrspirale *S* und gelangt endlich durch das Regulirventil r_1 zum Ausflufs in das Sammelgefäfs, wobei ein Teil (vorwiegend Sauerstoff) sich verflüssigt, während ein anderer Teil (vorwiegend Stickstoff) durch den Gegenstromapparat *N* zurückkehrt und bei *n* die Maschine verläfst. Durch Vermittelung der in der Flüssigkeit liegenden Spirale *S* giebt die komprimirte Luft Wärme an die Flüssigkeit ab und veranlafst dadurch die Verdampfung eines mehr oder weniger grofsen Teiles derselben (in erster Linie des noch vorhandenen Stickstoffs). Das Regulirventil r_2 gestattet, den Austritt der Flüssigkeit aus dem Sammelgefäfse so zu gestalten, dafs das Flüssigkeitsniveau beliebig verändert und dadurch die Gröfse der wirksamen Heizfläche der Spirale *S* dem Wärmebedarf angepafst werden kann, wie er zur Erzielung einer bestimmten Reinheit des Sauerstoffs erforderlich ist. Die durch r_2 ausgetretene Flüssigkeit (mehr oder weniger reiner Sauerstoff) gelangt in den Gegenstromapparat und nimmt daselbst von der entgegenströmenden komprimirten Luft die Wärme auf, welche einerseits zur Verdampfung und andererseits zum Ausgleich der Temperatur erforderlich ist.

Die Verteilung der komprimirten Luft bei *a* erfolgt durch Vermittelung der beiden Ventile *c* und *d* so, dafs die Austrittstemperaturen der Gase bei *n* und *o* gleich und nur um wenige Grade niedriger sind, als die ursprüngliche Eintrittstemperatur der komprimirten Luft. Auf solche Weise ist nur diejenige Kälteleistung der Maschine erforderlich, welche zur Deckung der unvermeidlichen Verluste erforderlich ist. Mit diesem Apparate gelingt es, pro Pferdestärke und Stunde (pro Pferdestunde) 5 cbm Luft in Sauerstoff und Stickstoff zu scheiden. Für die Herstellung von 1 kg Sauerstoff nach Linde braucht man also ungefähr 1 kg Kohle, wenn die nötige Energie durch eine Dampfmaschine geliefert wird.

Experimente mit flüssiger Luft.

Die Demonstrationen mit flüssiger Luft gehören zu den glänzendsten Experimenten, die wir überhaupt kennen. Man stelle folgende Versuche an:

1. Flüssige Luft, in dem vierwandigen Weinhold'schen Gefäfs (S. 223) aufbewahrt, färbt sich mit wachsendem Sauerstoffgehalt immer deutlicher blau; ein glimmender Span, in das entweichende Gas eingeführt, kommt sofort in lebhaftes Brennen.

2. Lose Watte wird mit pulverisirter Kohle innig gemischt, mit flüssiger Luft übergossen und mit einem Holzstäbchen tüchtig durchgeknetet. Beim Anzünden brennt das Gemisch ähnlich wie Schiefsbaumwolle mit sehr grofser, intensiv leuchtender Flamme ab: durch Knallquecksilber läfst es sich zur Explosion bringen, wie Dynamit.

3. In ein gewöhnliches Becherglas mit filtrirter flüssiger Luft taucht man einen glimmenden Span direkt ein: er erlischt nicht etwa in der Flüssigkeit, sondern brennt trotz der in dem Glase herrschenden extrem niederen Temperatur in lebhaftester Weise weiter. Durch die Heftigkeit der Reaktion wird das Glas häufig zertrümmert.

4. Eine auf einem Fufs montirte Bleiglocke wird mit flüssiger Luft gefüllt, etwa 10 Minuten lang bleibt die Flüssigkeit im Leidenfrost'schen Zustande, dann erst berührt sie das erkaltete Metall, was sich durch lebhaftes Zischen und Aufschäumen bemerkbar macht. Das nunmehr auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlte Blei giebt beim Anschlagen mit einem Holzklöppel einen silberhellen Ton.

5. Ein weicher schwarzer Gummischlauch, in flüssige Luft eingetaucht, wird so hart und spröde, dafs er mit dem Hammer in kleine scharfkantige Splitter zerschlagen werden kann.

6. Absoluter Alkohol und Äther, in dünnen Reagensgläsern in das mit flüssiger Luft gefüllte Weinhold'sche Gefäfs gebracht, erstarren beide, aber unter sehr verschiedenen Erscheinungen. Der Äther krystallisirt sofort: die harten weifsen Krystalle geben beim Schmelzen sofort wieder eine leicht bewegliche Flüssigkeit. Der Alkohol wird dagegen beim Abkühlen ganz dickflüssig und zäh, wie das ihm chemisch verwandte Glycerin; die Oberfläche zieht sich infolge der Volumkontraktion zu einem tiefen Trichter ein. Schliefslich wird die Masse klingend hart wie Glas, bleibt aber auch amorph wie dieses; bei schneller Abkühlung bekommt der erstarrte Alkohol Risse und Sprünge.

Fig. 91.

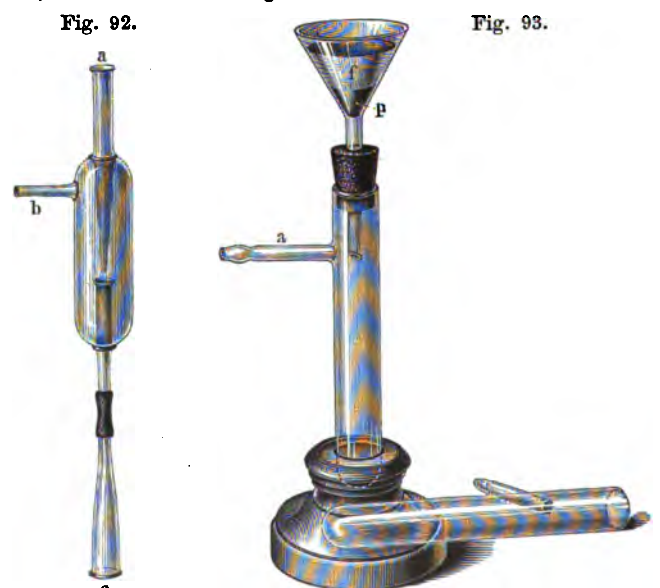


Vakuumglocke.

Vakuumglocke.

Viele chemische Substanzen verändern sich an der Luft, indem entweder der Sauerstoff oder die Kohlensäure oder der Wasserdampf der Luft chemisch auf sie einwirkt. Solche Substanzen lassen sich nur im luftleeren Raume unverändert aufbewahren. Man kann sie zu diesem Zwecke in eine Vakuumglocke (Figur 91) bringen. Dieser Apparat besteht aus einer Glocke aus starkem Glase, welche auf eine matte Glasscheibe aufgeschliffen und zum Auspumpen der Luft mit einem Hahnrohre versehen ist. Fürchtet man nur die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit oder der Luftkohlensäure, so genügt es, die Glocke oder ein gläsernes Gefäfs mit aufgeschliffenem Deckel

Fig. 92. Fig. 93.



Wasserstrahlpumpe aus Glas.

Vorrichtung zum Filtriren sehr kleiner Flüssigkeitsmengen mit der Saugpumpe. f *Papierfilter,* p *Platinkonus,* a *Schlauchansatz für die Saugpumpe.*

mit einer gröfseren Menge von konzentrirter Schwefelsäure oder von Natronkalk zu beschicken; eine solche Vorrichtung nennt man Exsiccator, und, wenn gleichzeitig die Luft aus dem Exsiccator ausgepumpt wird, Vakuumexsiccator.

Zur Erzeugung des luftleeren Raumes in chemischen Apparaten bedient man sich nicht der in physikalischen Laboratorien üblichen Kolbenluftpumpen, sondern eines sehr viel einfacheren Apparates, der freilich das Vorhandensein einer (städtischen) Wasserleitung voraussetzt. Dieser Apparat ist die Wasserstrahlpumpe. Figur 92 erläutert die Konstruktion dieser einfachen Vorrichtung, bei welcher ein unter starkem Druck aus feiner Öffnung austretender Wasserstrahl durch Reibung die Luft mit sich reifst und dadurch das Vakuum erzeugt. Man konstruirt diese kleinen Apparate aus Glas oder auch aus Messing. Die Wasserstrahlpumpe ist zwar nicht imstande, eine absolute Luftleere zu erzeugen, aber wenn sie gut funktionirt und das Wasser unter einem Drucke von mehreren Atmosphären ausströmt, so gelingt es, die Luft soweit auszupumpen, dafs nur noch ein der Wassertension (S. 67) entsprechender Druck, also bei mittlerer Temperatur 12 mm Quecksilberdruck übrig bleibt.

Fig. 94.



Nutschenfilter aus Porzellan.

Fig. 95.



Nutschenfilter mit Gummiring auf eine Saugflasche aufgedichtet.

Aufser der Verwendung für Vakuumexsiccatoren gebraucht man den durch die Wasserstrahlpumpe so leicht zu erzeugenden luftleeren oder wenigstens luftverdünnten Raum noch sehr häufig bei der Destillation (vgl. bei Salpetersäure S. 158). Die einzelnen Methoden der Vakuumdestillation sollen aber hier nicht näher beschrieben werden, da sie für die anorganische Chemie nicht von so grundlegender Bedeutung sind, als für die specielle Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Eine sehr wichtige Anwendung, welche man in jedem chemischen Laboratorium von dem Luftdruck macht, ist das Filtriren mit der Saugpumpe. Das Filtriren und Auswaschen von Niederschlägen wird nämlich ganz aufserordentlich erleichtert und beschleunigt, wenn man mittels der Wasserstrahlpumpe in dem zur Aufnahme des Filtrates bestimmten Gefäfse einen luftverdünnten Raum erzeugt. Handelt es sich um das Filtriren sehr kleiner Flüssigkeitsmengen, so benutzt man die in Figur 93 abgebildete Vorrichtung. Das seitliche Ansatzrohr *a* wird mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Um ein Durchreifsen des angefeuchteten und sorgfältig in den Trichter eingepafsten Papierfilters *f* zu verhüten, ist der siebartig durchlochte Platinkonus *p* vor dem Auffügen des Filters in die Spitze des Trichters eingesetzt.

Zum Absaugen gröfserer Niederschlagsmengen oder zur Filtration sehr voluminöser Niederschläge, welche leicht das Filter verstopfen, dient das Nutschenfilter (Figur 94 und 95). Dasselbe besteht aus einer mit vielen feinen Löchern versehenen runden Porzellanscheibe, welche in einen Glastrichter eingesetzt werden kann, oder, wie dies unsere Figuren zeigen, direkt mit einem Porzellanrande und angeschweifstem Porzellantrichter geliefert wird. Zur Benutzung bedeckt man die durchlochte Porzellanscheibe (Fig. 94)

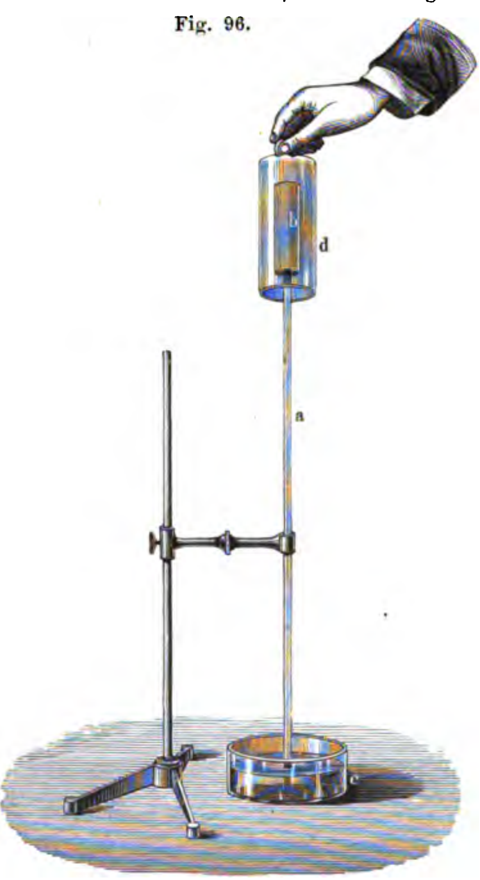
mit einem kreisrunden Stück Filtrirpapier oder Leinwand, und setzt nach dem Anfeuchten des Filters die Nutsche mit Hülfe eines Gummiringes (ein Stück weiten Gummischlauches) auf eine Saugflasche auf.

Diffusionsversuche.

Die Diffusion der Gase durch poröse Scheidewände läfst sich folgendermafsen erläutern (Figur 96).

a ist eine 90 bis 95 cm lange Glasröhre von 1 cm im Lichten, an deren eines Ende eine Thonzelle *b*, wie sie zu galvanischen Elementen gebraucht wird, mittels Gips luftdicht angekittet ist. Das untere offene Ende der Röhre taucht in eine Schale *c* mit rot oder blau gefärbtem Wasser. Füllt man nun eine Glasglocke *d* mit Leuchtgas oder mit Wasserstoffgas und senkt dieselbe, so wie es die Abbildung versinnlicht, über die Thonzelle, so beobachtet man, indem der Wasserstoff oder das Leuchtgas durch die Thonzelle sehr rasch diffundirt, sofort lebhafte Gasentwickelung aus der unter das Wasser tauchenden, unteren Mündung der Glasröhre. Nach einigen Sekunden aber tritt Gleichgewichtszustand ein und die Gasentwickelung hört auf. Entfernt man nun rasch die Glocke, so steigt die Flüssigkeit sofort in der Röhre, unter Umständen bis nahe an die Thonzelle, indem nunmehr das in der Thonzelle befindliche Gemenge von Leuchtgas (oder Wasserstoff) und Luft in die äufsere Luft diffundirt.

Fig. 96.



Diffusion der Gase.

Pettenkofer's Apparat zur Demonstration der Porosität der Bausteine.

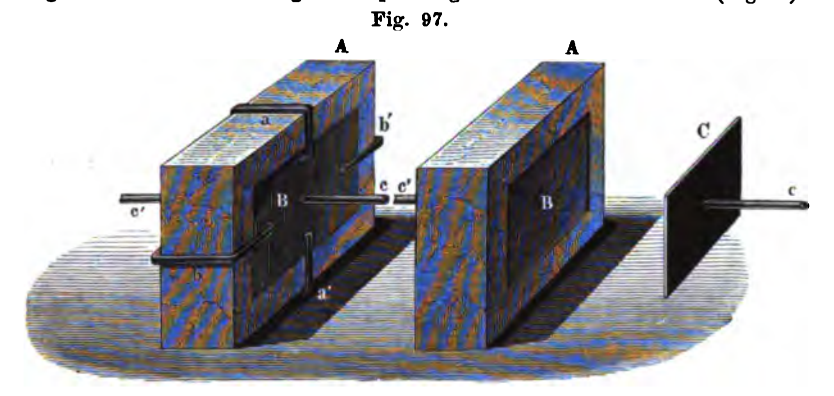
Um die Durchdringlichkeit der Bausteine für Gase zu erläutern, befestigt man an den beiden Längsseiten eines Bausandsteines *B* mit Klammern *a b a' b'* zwei eiserne Platten *C* und kann dann, nachdem die ganze Vorrichtung mit luftdichtem Firnis überzogen ist, vermittelst der Rohre *c c'* direkt durch den Stein hindurchblasen (Fig. 97). Saugt man aber durch *c'* Wasser auf, so dafs dieses in den Stein gelangt, so gelingt es selbst mit der heftigsten Anstrengung nicht mehr, eine einzige Blase Luft durchzutreiben. Dieser Versuch zeigt, dafs feuchte Zimmerwände den für die Gesundheit der Bewohner unerläfslichen Luftwechsel zu vermitteln nicht imstande sind.

Um die Absorption des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zu zeigen, mifst man ein gewisses,

in einem genau kalibrirten Eudiometer enthaltenes und durch Quecksilber abgesperrtes Volumen atmosphärischer Luft, mit Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes, genau ab und bringt hierauf eine an einem langen Platindrahte befestigte Phosphorkugel in das Eudiometer ein (Fig. 98).

Absorption des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft.

Fig. 97.



Durchblasen von Luft durch Sandstein.

Um eine solche Phosphorkugel zu erhalten, schmilzt man Phosphor unter Wasser und giefst ihn, stets unter Wasser von etwa 40° C., in eine Pistolenkugelform von kleinem Kaliber. Man sticht in die Form, so lange der Phosphor noch flüssig ist, den an einem Ende ringförmig zusammengedrehten Platindraht und taucht nun die Form in kaltes Wasser, wobei der Phosphor erstarrt. Die Phosphorkugel läfst man so lange in dem Eudiometer, als noch Volumabnahme stattfindet und sich um dieselbe herum weifse Nebel beobachten lassen. Nach 24 Stunden erfolgt in der Regel keine Volumabnahme mehr. Man zieht hierauf den Phosphor vorsichtig heraus und mifst das rückständige Luftvolumen. Was verschwunden ist, war Sauerstoff. Reduzirt man das rückständige Luftvolumen auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, so wird die für das verschwundene Sauerstoffgas sich ergebende Zahl dem Verhältnisse von 21 Volumprozenten sich nähern.

Fig. 98.



Luft mit Phosphor.

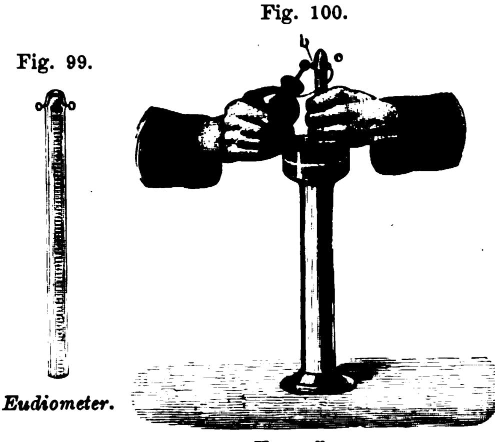
Eudiometrische Versuche.

Auf welche Weise bei dem Seite 224 beschriebenen Versuche die Verpuffung vorgenommen wird, versinnlichen die Figuren 99 und 100 (a. f. S.).

Figur 99 stellt das gebräuchliche Eudiometer mit eingeschmolzenen Platindrähten dar, die nach aufsen in Ösen münden und nach innen möglichst wenig von einander abstehen; Figur 100 zeigt, wie die Verpuffung vorgenommen wird. Die Eudiometerröhre, in welcher sich das Gemenge von der zu analysirenden Luft und Wasserstoff befindet, ist in dem mit Quecksilber gefüllten Cylinder so weit herabgedrückt, dafs das Quecksilber aufsen und innen gleich hoch steht. Die eine Öse *c* verbindet man mittels eines Platindrahtes mit der äufseren Belegung einer kleinen geladenen Leydener Flasche, während man die Öse *b* mit dem Knopfe der Flasche berührt, was sofort das Durchschlagen des Funkens zur Folge hat. Nachdem sich die Röhre abgekühlt hat, läfst sich die stattgefundene Volumabnahme leicht konstatiren.

Noch anschaulicher wird diese Volumabnahme, wenn man die Verpuffung in der Bunsen'schen Quecksilberwanne (in Figur 101 samt dem dazu gehörigen Eudiometer abgebildet) vornimmt. Man bezeichnet sich in diesem Falle das Quecksilberniveau in der Eudiometerröhre durch einen Kautschukring, und schiebt unter das untere, offene, im Quecksilber der Wanne stehende Ende derselben, vor der Verpuffung, die mit vulkanisirtem Kautschuk überzogene Korkplatte, Figur 102, die auf der Bodenwölbung der Wanne fest aufliegt. Man drückt mittels eines Halterarmes das untere Eudiometerende fest gegen diese Platte und nimmt dann die Verpuffung vor. Versäumt man dies, so kann infolge des Aufstofsens des Eudiometers gegen den Boden der Wanne dasselbe zertrümmert werden.

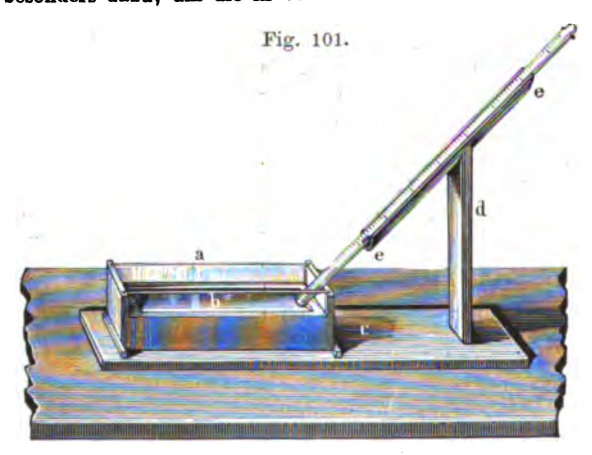
Fig. 99. Fig. 100.



Eudiometer. *Verpuffung.*

Das in Figur 103 abgebildete Vorlesungseudiometer eignet sich ganz besonders dazu, um die in verschiedenen Phasen eines chemischen Prozesses

Fig. 101.



Eudiometer mit Quecksilberwanne.

Fig. 102.



Kork mit Kautschuküberzug.

auftretenden Gasvolumina direkt mit einander vergleichen zu können, ohne die Reduktionen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur vornehmen zu müssen.

Hofmann's Vorlesungseudiometer. Die U-Röhre hat eine Höhe von etwa 60 cm und die Weite eines gewöhnlichen Eudiometers. Der Bug ruht auf einer metallgefafsten Korkunterlage, die sich an einem metallenen vertikalen Stativ auf- und niederschrauben läfst. Dasselbe Stativ trägt einen gleichfalls auf- und niederschraubbaren Doppelarm mit korkgefütterten Klemmschrauben, welche, die

beiden Schenkel der U-Röhre umfassend, sie in vertikaler Stellung zu halten bestimmt sind.

Eine eigentümliche Beschaffenheit besitzt der Hahn (Fig. 104), welcher unmittelbar über den Funkendrähten des Eudiometerschenkels diesen verschliefst. Der Stift dieses Hahnes *a* bildet eine Röhre, welche der Handhabe *b* gegenüber offen ist, aufserdem aber in der Längenaxe des Eudiometerschenkels nach der einen Seite hin rechtwinkelig angebohrt ist, so dafs ein in die Röhre des Stiftes eingeführter Gasstrom je nach der Stellung des Hahnes in das Eudiometer eintritt oder aber seinen Weg durch die obere Spitze des Hahnes in die Atmosphäre findet.

Soll dieses Eudiometer zu einem Vorlesungsversuche benutzt werden, so füllt man zunächst durch Eingiefsen in den offenen Schenkel den Eudiometerschenkel bei mit der Luft kommunizirendem Hahne bis an diesen mit luftfreiem Quecksilber. Durch Öffnung des Ablafshahnes läfst man nun Quecksilber abfliefsen, wobei atmosphärische Luft durch den offenen oberen Hahn in das Eudiometer eintritt. Man schliefst den Ablafshahn, wenn sich etwa 15 bis 20 ccm Luft im Eudiometerschenkel befinden, sperrt sodann

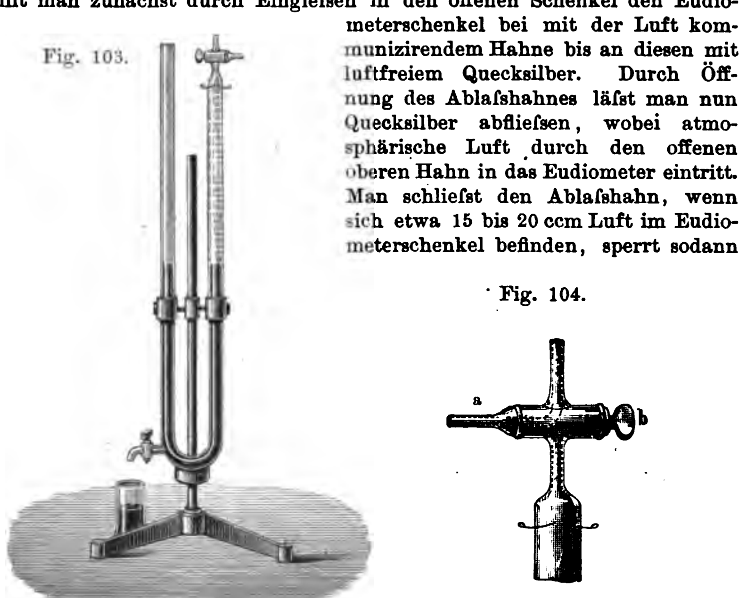


Fig. 103. *Vorlesungseudiometer.*

Fig. 104. *Hahn zum Vorlesungseudiometer.*

auch den oberen Hahn von der Luft ab, befestigt an dem Stift *a* einen mit einem Wasserstoffgasbehälter oder einem Wasserstoffentwickelungsapparate kommunizirenden Kautschukschlauch luftdicht, und läfst nunmehr, um alle atmosphärische Luft aus dem Hahne auszutreiben, durch Schwefelsäure sorgfältig getrocknetes Wasserstoffgas durch den Hahn etwa eine halbe Minute lang streichen. Ist dies geschehen, so dreht man den Hahn so, dafs das Wasserstoffgas in sehr mäfsigem Strome in das Eudiometer eintritt, wobei man Sorge trägt, das Quecksilber genau in demselben Mafse aus dem Ablafshahne ausfliefsen zu lassen, in welchem das Gas eintritt, was einige Übung erfordert. Man schliefst nun wieder den Hahn und hat nun im Eudiometerrohre ein Gemisch von atmosphärischer Luft und von Wasserstoffgas. Durch Ablassen von Quecksilber bringt man dann dasselbe in beiden Schenkeln ins Niveau. Bevor man die Verpuffung vornimmt, mufs man aber den Druck vermindern, weil nur in diesem Falle die Verpuffung ohne allen Stofs und gefahrlos verläuft. Zu diesem Zwecke verschliefst man das offene Schenkelrohr mittels eines Kautschukstopfens luftdicht und vermindert die Gas-

spannung durch Ablassen von Quecksilber. Sodann läfst man mittels einer kleinen Induktionsrolle den Funken überspringen, worauf das Quecksilber sofort im Eudiometerschenkel steigt. Man läfst einige Augenblicke abkühlen und lüftet nun den Stopfen auf dem ursprünglich offenen Schenkelrohre vorsichtig, da sonst bei zu plötzlicher Herstellung des Gleichgewichtes leicht etwas Luft in das Eudiometer geschleudert werden kann. Hierauf setzt man durch Eingiefsen von Quecksilber durch die nun offene Röhre das Quecksilber in beiden Schenkeln genau ins Gleichgewicht und liest ab. Wenn der Versuch gut ausgeführt ist, liefert er stets annähernd richtige Zahlen.

III. Gruppe:

Schwefelgruppe.

Schwefel.

Synonyma: θεῖον (theion, griech.), sulfur (lat.), soufre (franz.); brimstone (engl.); Cѣра *(sjära, russ.).*

Zeichen S. Atomgewicht S = 31,83. Molekulargewicht bei gewöhnlicher Temperatur S_8 = 254,6; bei hoher Temperatur S_2 = 63,66. Schmelzpunkt 140° (rhombisch) und 118° (monoklin). Siedepunkt + 448,4°. Specifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,957 (amorph) bis 2,045 (rhombisch). Specifisches Gewicht des Dampfes (Luft = 1) je nach der Temperatur 6,6 bis 2,2. — Meist zweiwertig (gegen Wasserstoff) oder sechswertig (gegen Sauerstoff); selten vierwertig (gegen Kohlenstoff).

Vorkommen im freien Zustande

Freier Schwefel findet sich verbreitet in Sedimentärgesteinen im Flözgebirge, im Kalkstein, Gips und Mergel, zuweilen ganz rein in gut ausgebildeten Krystallen (bei Urbino, Reggio in Italien, Girgenti in Sicilien, Radoboy in Kroatien), meist aber innig gemengt mit erdigen Massen, z. B. in Italien, Mähren und Polen. Dieser Sedimentärschwefel ist zum grofsen Teile der Thätigkeit von Bakterien und von den Spaltpilzen nahestehenden Algen zu verdanken, welche während ihres Lebens so viel Schwefel in sich aufspeichern, dafs dieser 10 bis 25 Proz. des Lebendgewichtes ausmacht. Besonders die Beggiatoen, welche in Salzwasser und Süfswasser oft in ungeheuren Mengen wuchern, sind dadurch ausgezeichnet, dafs sie den auf dem Grunde der Gewässer durch Cellulosegärung aus Gips entwickelten Schwefelwasserstoff aufnehmen und in ihrem Körper zu Schwefelsäure verbrennen, wobei aber ein grofser Teil des Schwefels zunächst in den Zellen dieser Bakterien in Form von Kügelchen abgeschieden wird, um als Nahrungsvorrat zu dienen. Aufserdem findet sich freier Schwefel als Produkt vulkanischer Thätigkeit an den Kratern erloschener Vulkane, so namentlich in Sicilien, wo aus weit ausgedehnten Lagerstätten jährlich gegen 100 000 t Schwefel bergmännisch gewonnen werden.

und in Verbindungen.

Die häufigsten im Mineralreiche vorkommenden Verbindungen des Schwefels sind Schwefelmetalle (Kiese und Blenden), sowie

Sulfate, unter denen in erster Linie der ganze Gebirge bildende **Gips** zu nennen ist. — Schwefel ist ferner ein Bestandteil der Eiweifskörper, sowie gewisser flüchtiger, durchdringend riechender und blasenziehender Pflanzenöle, wie des Senf-, Knoblauch-, Cochlearia- und Stinkasantöls. Im Tierkörper findet er sich als Bestandteil der leimgebenden Gewebe, der Muskeln und namentlich der Haare, ferner in den Gallenstoffen und anderen schwefelhaltigen Körpern, wie z. B. des Cystins, endlich auch in der Form schwefelsaurer Salze.

Bildung.

Die Bildungsweisen des natürlich vorkommenden gediegenen Schwefels sind im Wesentlichen zwei. Einmal entsteht der Schwefel durch Oxydation von Schwefelwasserstoff:

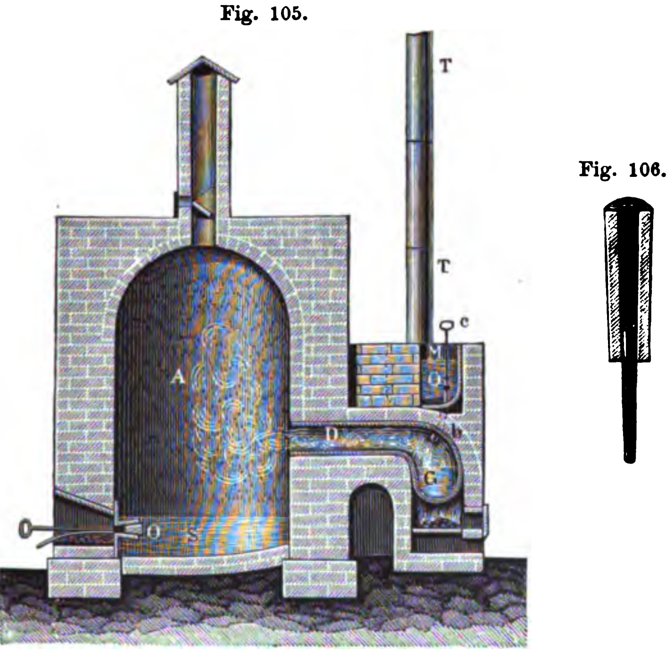
$$2\,H_2S + O_2 = 2\,S + 2\,H_2O$$

durch den Sauerstoff der Luft mit oder ohne Vermittelung niederer Lebewesen (Beggiatoen), und zweitens durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure (vulkanischer Schwefel):

$$2\,H_2S + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2O.$$

Beide Methoden werden in der Technik nachgeahmt; wo gröfsere Mengen von Schwefelwasserstoff als Nebenprodukt auftreten, wie z. B. bei

Fig. 105. Fig. 106.



Schwefeldestillation.

der Darstellung von Barytsalzen aus reduzirtem Schwerspat, verbrennt man den Schwefelwasserstoff bei ungenügendem Luftzutritt zu Schwefel. Auch die Gewinnung des Schwefels aus Leblanc-Sodarückständen (vergl. bei Natrium) gründet sich entweder auf diese Reaktion oder auf die Umsetzung zwischen

Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Auch gewinnt man Schwefel durch Destillation von Schwefelkies FeS_2, welcher beim Erhitzen einen Teil seines Schwefels abgiebt. Ferner aus Gasreinigungsmasse, welche im verbrauchten Zustande, wie sie die Leuchtgasanstalten abgeben, nahezu zur Hälfte aus freiem Schwefel besteht, der durch Schwefelkohlenstoff extrahirt werden kann.

Reindarstellung.

Die Reinigung des natürlich vorkommenden Schwefels geschieht durch eine doppelte Destillation, von welcher die eine an Ort und Stelle sehr unvollkommen ausgeführt wird und den rohen Schwefel des Handels liefert, der noch 10 bis 15 Proz. erdiger Verunreinigungen enthält. Dieser rohe Schwefel wird einer zweiten Destillation unterworfen, bei welcher er je nach Umständen entweder als Stangenschwefel, oder in der Form eines gelben Pulvers: der Schwefelblumen, erhalten wird.

Der zu reinigende Rohschwefel wird in gufseisernen Kesseln *G* (Fig. 105, a. v. S.) erhitzt, die durch den Kanal *D* mit der gemauerten Kammer *A* in Verbindung stehen. Der durch das Feuer erhitzte Schwefel wird dampfförmig, gelangt so in die Kammer, woselbst er sich anfangs zu einem feinen, gelben Pulver von Schwefelblumen verdichtet, die aber, wenn bei länger fortgesetztem Betriebe die Kammerwandungen sich über 100° erhitzen, schmelzen und sich als flüssiger Schwefel auf dem Boden der Kammer bei *S* ansammeln. Durch Öffnen eines Stopfens bei *O* wird der flüssige Schwefel von Zeit zu Zeit abgelassen und in feuchte hölzerne Formen (Fig. 106) gegossen, worin er zu Stangenschwefel erstarrt. Der aus *G* abdestillirte Schwefel wird von Zeit zu Zeit durch frischen Schwefel ersetzt, welcher in *M* geschmolzen wird und beim Öffnen des Verschlusses bei *n* in den Kessel *G* gelangt.

Eigenschaften.

Der Schwefel ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper von blafsgelber Farbe, geschmacklos, geruchlos und unlöslich in Wasser. Er leitet Wärme und Elektricität sehr schlecht, wird beim Reiben leicht elektrisch und ist bei gewöhnlicher Temperatur starr und spröde. Bei + 118° schmilzt er zu einem dünnflüssigen, gelben Liquidum; bei 160° wird diese Flüssigkeit braun und schwer beweglich; bei 200° dunkelbraun und ganz zähe; bei 400° wird sie wieder dünnflüssig. Der Siedepunkt liegt bei 448,4°; der Dampf ist rotbraun und auffallend schwer, fast siebenmal so schwer als Luft von der gleichen Temperatur.

Allotrope Modifikationen des gasförmigen

Beim höheren Erhitzen nimmt der Schwefeldampf ganz aufserordentlich an Volumen zu, wird hell und zeigt von 860 bis 1040° die konstante Dichte 2,23. Bei Glühhitze existirt somit offenbar ein Schwefelmolekül S_2, während die Molekulargewichtsbestimmung des Schwefels in Lösungen der Form S_8 entspricht, ebenso nach Bleier und Kohn die Dampfdichte unter stark vermindertem Druck. Beim Siedepunkte des Schwefels unter gewöhnlichem Druck beginnt dagegen bereits der Zerfall der achtatomigen Schwefelmoleküle:

und

$$S_8 = 4\,S_2.$$

des festen Schwefels.

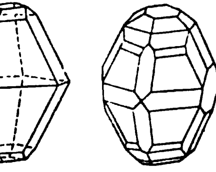
Nicht nur der Schwefeldampf, sondern auch der feste Schwefel tritt in verschiedenen Modifikationen auf, von denen man jetzt nicht weniger als sechs krystallisirte kennt. Die wichtigsten von diesen sind die rhombische (Fig. 107 und 108) und die monokline (Fig. 109). Der Schwefel ist also ein polymorpher Körper.

Der rhombische Schwefel krystallisirt aus seinen Lösungen bei ge-

wöhnlichen Temperaturen, während aus heifsen Lösungen und aus dem Schmelzflufs die monokline Modifikation zur Ausscheidung gelangt.

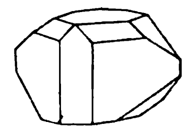
Die monokline Form geht meist von selbst, unter allen Umständen aber durch Berührung mit einem rhombischen Krystallpartikelchen bei gewöhnlicher Temperatur in die rhombische Form über, bei 100° zeigt sich der umgekehrte Vorgang, die rhombischen Krystalle zerfallen in ein Aggregat von monoklinen. Dazwischen existirt eine Temperatur, bei welcher beide Modifikationen neben einander bestehen können, ohne dafs eine Umlagerung in dem einen oder dem anderen Sinne erfolgt. Jede kleine Überschreitung dieser Gleichgewichtstemperatur, welche bei

Fig. 107. Fig. 108.



Rhombischer Schwefel.

Fig. 109.



Monokliner Schwefel.

Rhombischer und monokliner Schwefel.

96,5° liegt, führt zu einer Umwandlung in dem einen oder dem andern Sinne. Man bezeichnet diesen Punkt, dessen Überschreitung mit einer Umwandlung in ähnlicher Weise verbunden ist, wie die Überschreitung des Schmelzpunktes mit dem Schmelzen bezw. Erstarren, als Umwandlungspunkt.

Umwandlung polymorpher Körperformen.

Die Umwandlung polymorpher Körperformen ist überhaupt ein Vorgang, welcher mit dem Schmelzvorgang vielfache Ähnlichkeit hat. Die Umwandlung verläuft unter Absorption einer bestimmten Wärmemenge, einer Umwandlungswärme (72,1 cal. für 31,8 g Schwefel), und unter einer sprungweisen Änderung der Dichte.

Unter Umständen gelingt es, den monoklinen Schwefel zu unterkühlen, den rhombischen über den Umwandlungspunkt zu überhitzen. Die Modifikationen sind dann labil, wie unterkühltes Wasser (S. 131). Beim weiteren Erhitzen tritt schliefslich Schmelzen ein und zwar hat jede Modifikation ihren eigenen Schmelzpunkt: die rhombische schmilzt bei 114°, die monokline erst bei 118°.

Enantiotropismus.

Wenn man die verschiedenen Formen eines dimorphen Stoffes nach Belieben durch Temperaturwechsel in einander verwandeln kann, so bezeichnet man sie als enantiotrope.

Die übrigen krystallisirten Formen des Schwefels kann man nicht so beliebig erhalten, sie sind nur unter dem Krystallisationsmikroskop bis jetzt beobachtet worden. Sie lagern sich beim Berühren sofort in die oben beschriebenen um, sie sind unter allen Umständen labil. Es existirt für sie kein Umwandlungspunkt, die Umwandlung ist nur in einem Sinne möglich.

Monotropismus.

Diese weniger bekannten Formen des Schwefels sind Vertreter der zweiten Gruppe polymorpher Körper, welche wegen des eindeutigen Sinnes der Umwandlung als monotrope bezeichnet werden. Die Erscheinungen finden sich bei einer grofsen Anzahl von Körpern wieder; so gehören z. B. die beiden Modifikationen des Kalkspates, der Calcit und der Arragonit, hierher. Be-

sonders oft sieht man die Erscheinungen bei organischen Körpern auftreten, z. B. bei der Monochloressigsäure u. a. m. — Auch hier hat jede Modifikation ihren besonderen Schmelzpunkt und zwar liegt der der labilen stets tiefer als der der stabilen Form.

Enantiotrope und monotrope dimorphe Körper sind nicht wesensverschieden von einander, sie unterscheiden sich nur von einander durch die Lage des Umwandlungspunktes gegen die Schmelzpunkte. Liegt der Umwandlungspunkt unter den Schmelzpunkten, so kann man ihn beobachten und die Phänomene, welche bei seiner Überschreitung sich abspielen. Liegt er darüber, so ist er unserer Beobachtung unzugänglich: von den beiden Formen wird sich die eine also für alle beobachtbaren Temperaturen im unterkühlten, im labilen Zustande befinden. Der experimentelle Beweis dafür ist erbracht worden. Man hat die Schmelzpunkte und den Umwandlungspunkt durch Druck gegen einander verschoben und dadurch eine Überführung der enantiotropen in monotrope Körper erzielt. Das gleiche Resultat erhielt man durch Auflösung geringer Mengen von fremden Stoffen in dem Schmelzfluſs. Die Schmelzpunkte lassen sich so bei gewissen Stoffen unter den Umwandlungspunkt herunterdrücken.

Amorpher Schwefel.

Durch rasches Abkühlen von hoch erhitztem geschmolzenem Schwefel erhält man den amorphen plastischen Schwefel (vergl. Fig. 112, S. 255), welcher sich durch Weichheit, Unlöslichkeit und niedriges specifisches Gewicht (1,957 gegen 2,045) auszeichnet. Der amorphe Schwefel ist im ganz reinen Zustande bernsteingelb, erscheint aber sehr oft durch Spuren von Verunreinigungen grau gefärbt; er besitzt nach Schaum ein geringeres Molekulargewicht als der krystallisirte Schwefel. Eine sehr fein verteilte amorphe Form des Schwefels ist die aus Polysulfitlösungen durch Säuren gefällte Schwefelmilch, welche ein gelblichweiſses, sehr feines leichtes Pulver bildet und pharmaceutische Verwendung findet *(Lac sulfuris praecipitatum)*.

Löslichkeit

Schwefel ist nicht löslich in Wasser, wohl aber mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Alkohol, Äther, ätherische und fette Öle lösen den krystallisirten Schwefel in geringer, Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel in sehr groſser Menge auf. Aus solchen Lösungen krystallisirt der Schwefel in groſsen rhombischen Krystallen.

Chemische Eigenschaften.

Wenn Schwefel an der Luft erhitzt wird, so entzündet er sich und verbrennt mit blaſsblauer Flamme zu Schwefeldioxyd:

$$S + O_2 = SO_2.$$

Auch bei dem Verbrennen des Schwefels im reinen Sauerstoffgase wird ohne Veränderung des Gasvolumens nur Schwefeldioxyd gebildet; aber bei Gegenwart von Sauerstoffüberträgern, wie Platinmohr oder Eisenoxyd, bildet sich Schwefeltrioxyd:

$$2S + 3O_2 = 2SO_3.$$

Der Schwefel vermag sich mit den meisten Metalloiden und Metallen direkt zu vereinigen, und zwar oft in mehreren Verhältnissen. So bildet z. B. das Zinn ein Sulfür SnS und ein Sulfid SnS_2; man kennt ein Kupfersulfür Cu_2S und ein Kupfersulfid CuS, ein Arsentrisulfid As_2S_3 und ein Arsenpentasulfid As_2S_5. Die Schwefelmetalle

haben häufig sehr charakteristische Färbungen; einige von ihnen bilden sich aus den Elementen unter Licht- und Wärmeentwickelung. So verbrennen z. B. Kupfer und Silber im Schwefeldampfe unter ähnlichen Erscheinungen, wie sie das im Sauerstoffgase brennende Eisen zeigt.

Prüfung des Schwefels auf Verunreinigungen.

Schwefel mufs ohne Rückstand flüchtig sein und darf feuchtes blaues Lackmuspapier nicht röten, was namentlich bei den käuflichen Schwefelblumen oft der Fall ist (Gehalt an Schwefelsäure). Aufserdem enthält käuflicher Schwefel mitunter Arsen, Selen und Thallium als Verunreinigungen.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Die einfachsten Oxyde des Schwefels sind Schwefeldioxyd SO_2 und Schwefeltrioxyd SO_3; die aufserdem noch bekannten anderen Oxyde, das Schwefelsesquioxyd S_2O_3 und das Schwefelperoxyd S_2O_7 sind von geringerer Bedeutung. In dem Schwefeldioxyd ist der Schwefel vierwertig, im Schwefeltrioxyd sechswertig. Die vierwertige Form des Schwefels ist im Schwefeldioxyd sehr unbeständig und geht schon mit Wasser in die sechswertige über. Den beiden wichtigen Oxyden entsprechen daher folgende Hydroxyde:

$$HS(OH)_5 \text{ und } S(OH)_6.$$

Diese Hydroxyde spalten sehr leicht Wasser ab und gehen dabei in wohl charakterisirte zweibasische Säuren über:

$$HS(OH)_5 = \underset{\text{schweflige Säure}}{HSO_2(OH)} + 2H_2O.$$

$$S(OH)_6 = \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_2(OH)_2} + 2H_2O.$$

In der Schwefelsäure sind demnach beide Wasserstoffatome an Sauerstoff gebunden, in der schwefligen Säure dagegen nur ein Wasserstoffatom in Form von Hydroxyl vorhanden, das andere direkt an Schwefel gekettet; infolgedessen zeigen die beiden Wasserstoffatome der Schwefelsäure in chemischer Hinsicht das gleiche, diejenigen der schwefligen Säure ein total verschiedenes Verhalten.

Bewiesen wird die Konstitution beider Säuren und die Sechswertigkeit des Schwefels namentlich durch die Existenz und das Verhalten der Sulfone, organischer Schwefelverbindungen, welche die zweiwertige Gruppe $-SO_2-$ in Bindung mit zwei kohlenstoffhaltigen Resten enthalten, die wir hier mit X bezeichnen wollen. Ein solches Sulfon geht bei der Reduktion in ein Sulfid über:

$$X-SO_2-X = X-S-X + 2O,$$

woraus erhellt, dafs die Reste X direkt an den Schwefel gebunden sind. Da nun diese Sulfone aus der schwefligen Säure und aus der Schwefelsäure entstehen, wenn man Hydroxyl bezw. Wasserstoff durch die einwertigen Reste X ersetzt, so müssen auch diese Hydroxyle und ebenso das eine

Wasserstoffatom der schwefligen Säure direkt an Schwefel gebunden sein; eine kettenartige Anordnung der Sauerstoffatome, wie man sie früher vielfach annahm, ist ausgeschlossen. Ein ganz direkter Beweis für die Sechswertigkeit des Schwefels ist übrigens neuerdings durch die Darstellung des Schwefelhexafluorids erbracht worden (vergl. bei Fluor).

Vierwertig aufzutreten, hat der Schwefel nur geringe Neigung; Hydrate des Schwefeldioxyds der Form $S(OH)_4$ oder $SO(OH)_2$ — wie die selenige Säure $SeO(OH)_2$ (vergl. S. 268) — sind in freiem Zustande nicht bekannt. Wohl aber giebt es Kohlenstoffverbindungen, in denen der Schwefel vierwertig gebunden ist, z. B. Schwefligsäureester der Form $SO(OX)_2$ und Thiobasen der Form $X_2S(OH)$, worin X je einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

Aufserdem bildet der Schwefel mit Wasserstoff eine nach dem Typus des Wassers zusammengesetzte Verbindung H-S-H, in welcher der Schwefel zweiwertig auftritt, und die einwertige Gruppe -SH tritt in Verbindungen in ganz ähnlicher Weise ein, wie das Hydroxyl -OH (vergl. S. 153). Verbindungen, in denen der Schwefel zweiwertig auftritt, pflegt man als Thioverbindungen, solche, in denen er sechswertig auftritt, als Sulfoverbindungen, und solche, in denen er vierwertig auftritt, als Sulfinverbindungen zu bezeichnen. Denken wir uns in der Schwefelsäure ein Hydroxyl -OH durch -SH ersetzt, so kommen wir zur Thioschwefelsäure:

$$SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \qquad SO_2\begin{cases}SH\\OH\end{cases}$$

Schwefelsäure Thioschwefelsäure.

In der Thioschwefelsäure sehen wir zwei Schwefelatome mit einander in direkter Bindung stehen; der Schwefel zeigt, wie schon aus seiner Molekularformel S_8 hervorgeht, eine noch gröfsere Neigung zu solcher Atomverkettung, als der Stickstoff (vergl. S. 155). Entziehen wir z. B. zwei Molekülen Thioschwefelsäure je ein Wasserstoffatom, so erhalten wir die Tetrathionsäure, in welcher vier Atome Schwefel kettenförmig an einander gebunden sind:

$$\begin{matrix}HS\text{-}SO_2(OH)\\HS\text{-}SO_2(OH)\end{matrix} = \begin{matrix}S\text{-}SO_2(OH)\\ |\\ S\text{-}SO_2(OH)\end{matrix} + 2H.$$

Wir kennen eine ganze Reihe solcher Säuren, die Dithionsäure $(HO)O_2S\text{-}SO_2(OH)$, die Trithionsäure $(HO)O_2S\text{-}S\text{-}SO_2(OH)$, die Tetrathionsäure $(HO)O_2S\text{-}S\text{-}S\text{-}SO_2(OH)$, die Pentathionsäure $(HO)O_2S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}SO_2(OH)$.

Schwefeldioxyd, SO_2.

Synonyma: Schwefligsäureanhydrid; gaz sulfureux (franz.); Сѣрнистая кислота *(sjärnistaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht SO_2 = 63,59. Specifisches Gewicht des flüssigen Dioxyds bei — 8° (Wasser = 1) 1,46; specifisches Gewicht des Gases (Wasser-

stoff = 1) 32,22; Gasdichte (Luft = 1) 2,26 bei 0°. Schmelzpunkt — 76°, Siedepunkt — 8°. Prozentische Zusammensetzung: 50,05 Prozent Schwefel, 49,95 Prozent Sauerstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm des Gases wiegen 0,2898 g, enthalten 101,4 ccm Sauerstoffgas und 0,1450 g Schwefel.

Vorkommen und Bildung.

Schwefeldioxyd wird von manchen Vulkanen als Gas in beträchtlicher Menge ausgehaucht. Es bildet sich bei der Verbrennung des Schwefels, beim Rösten der Schwefelmetalle, bei der Reduktion der Schwefelsäure in der Hitze und bei der Zersetzung der Sulfite durch starke Mineralsäuren.

Darstellung.

Zur Darstellung des Schwefeldioxyds im Grofsen verbrennt man freien Schwefel oder meist vorteilhafter schwefelreiche Erze (Pyrite) in besonders konstruirten Öfen. Im Laboratorium geht man am bequemsten von der käuflichen konzentrirten Natriumdisulfitlösung aus, welche man durch Zutropfen von konzentrirter Schwefelsäure zersetzt:

$$2\,NaHSO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,H_2O + 2\,SO_2.$$

Bisweilen bereitet man das Gas auch durch Erhitzen von Kupferspänen oder von Holzkohle mit konzentrirter Schwefelsäure:

$$Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + 2\,H_2O + SO_2;$$
$$C + 2\,H_2SO_4 = 2\,H_2O + CO_2 + 2\,SO_2.$$

Diese Methoden haben aber den Nachteil, dafs sich der Gasstrom nicht so bequem reguliren läfst, wie bei der Zersetzung von Sulfiten; das aus Kohle entwickelte Gas ist zudem mit seinem halben Volumen Kohlendioxyd verunreinigt.

Physikalische Eigenschaften.

Das Schwefeldioxyd stellt unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses Gas von dem bekannten erstickenden Geruche des brennenden Schwefels dar. Es besitzt einen sehr unangenehmen, lange haftenden Geschmack und wirkt nachteilig auf die Respirationsorgane ein, bewirkt sehr heftiges Husten und kann selbst Erstickungszufälle veranlassen. Den Gasgesetzen folgt das Schwefeldioxyd nur sehr unvollkommen; es ist eben kein wahres Gas, sondern ein Dampf, welcher sich bei 0° bereits sehr nahe an seinem Verdichtungspunkte befindet. Zur Verdichtung genügt eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz, oder, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, ein Druck von drei Atmosphären.

Flüssiges Schwefeldioxyd.

Das flüssige Schwefeldioxyd ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von ziemlich hohem, aber mit der Temperatur stark schwankendem specifischem Gewichte, welches nach Lange bei 0° 1,4350, bei + 15° 1,3964 beträgt. Es siedet unter Atmosphärendruck bei — 8° und erstarrt beim Verdampfen im luftleeren Raume zu einer weifsen Krystallmasse. Der Schmelzpunkt des Schwefeldioxyds liegt bei — 76°. Da das flüssige Schwefeldioxyd zur Kälteerzeugung Verwendung findet, so seien in nachstehender Tabelle einige auf die Verdampfung dieser Flüssigkeit bezügliche Zahlen zusammengestellt.

Druck, Gasvolumen und Verdunstungskälte des Schwefeldioxyds.
(Bei Temperaturen von — 40° bis + 40°.)

Temperatur, Celsiusgrade	Druck in Kilogrammen pro Quadratmeter	Gasvolumen (1 kg nimmt ? Cubikmeter Raum ein)	Verdampfungswärme, Wärmeeinheiten	Absolute Temperatur
— 40	2 220	1,1027	96,00	233
— 30	3 910	0,7941	95,89	243
— 20	6 520	0,5026	95,00	253
— 10	10 370	0,3287	93,44	263
0	15 840	0,2111	91,20	273
+ 10	23 380	0,1521	88,29	283
+ 20	33 470	0,1068	84,70	293
+ 30	46 665	0,0762	80,44	303
+ 40	63 490	0,0552	75,50	313

Chemische Eigenschaften.

Das Schwefeldioxyd ist in chemischer Hinsicht dadurch charakterisirt, dafs es sowohl Sauerstoff aufzunehmen, als auch Sauerstoff abzugeben imstande ist. Es ist nicht brennbar und vermag auch die Verbrennung unserer gewöhnlichen Brennmaterialien nicht zu unterhalten, kann daher als Feuerlöschmittel Verwendung finden; und doch nimmt es unter gewissen Bedingungen, z. B. bei Gegenwart von fein verteiltem Platin, den Luftsauerstoff auf und bildet Schwefeltrioxyd. Die gleiche Umwandlung erleidet das Schwefeldioxyd durch die meisten Oxydationsmittel; so erglüht Bleisuperoxyd im Schwefeldioxydstrome von selbst unter Bildung von Bleisulfat:

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4.$$

Anderseits vermögen einige Metalle in dem Schwefeldioxydgase zu verbrennen, indem sie sich dabei teils mit dem Schwefel, teils mit dem Sauerstoff des Gases vereinigen.

Schweflige Säure.

Wasser absorbirt bei 0° 79,8 Volumina, bei 20° 39,4 Volumina Schwefeldioxyd. Die Lösung enthält **schweflige Säure** H_2SO_3. Die schweflige Säure ist ein noch kräftigeres Reduktionsmittel als das Schwefeldioxyd und wirkt auf viele gefärbte organische Stoffe **bleichend** ein. Die braunen Superoxyde (Dioxyde) des Bleis und des Mangans, welche anderen viel stärkeren Mineralsäuren widerstehen, werden durch wässerige schweflige Säure sofort verändert, ähnlich wie dies durch salpetrige Säure (S. 175) der Fall ist. Das Mangandioxyd wird durch wässerige schweflige Säure sehr leicht gelöst, indem sich Dithionsäure (S. 240) bildet:

$$\begin{matrix} HSO_3H \\ HSO_3H \end{matrix} + MnO_2 = \begin{matrix} SO_3 \\ | \\ SO_3 \end{matrix}\!\!>\!Mn + 2\,H_2O.$$

Im reinen wasserfreien Zustande ist die schweflige Säure nicht bekannt, weil sie sehr leicht in Wasser und Schwefeldioxyd zerfällt; wohl aber läfst sich ein Hydrat $H_2SO_3 + 14\,H_2O$ erhalten, welches

in Würfeln mit abgestumpften Kanten krystallisirt, aber schon bei + 2° schmilzt.

Sulfite.

Die schweflige Säure reagirt sauer; sie rötet Lackmuspapier, was das trockene Schwefeldioxyd nicht thut. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet daher zwei Reihen von Salzen: saure Sulfite und normale Sulfite. In den sauren Sulfiten ist nur ein Wasserstoffatom der schwefligen Säure durch Metall ersetzt, in den normalen Sulfiten sind beide Wasserstoffatome substituirt. Die schweflige Säure ist eine ziemlich schwache Säure, deren Salze durch starke Mineralsäuren unter Aufbrausen und Entwickelung von Schwefeldioxyd zersetzt werden. Dem entsprechend vermag die schweflige Säure in den normalen Sulfiten starke Basen nicht vollständig zu neutralisiren; die normalen Alkalisulfite reagiren alkalisch, während die sauren Sulfite oder Disulfite stets saure Reaktion zeigen. Die Funktion der beiden Wasserstoffatome der schwefligen Säure ist, wie wir auf Seite 239 gesehen haben, eine ganz verschiedene: das eine (stark saure) Wasserstoffatom ist an Sauerstoff, das andere (schwach saure) direkt an Schwefel gebunden. Die Sulfite und namentlich die Disulfite der Alkalien sind sehr leicht löslich, die der alkalischen Erden schwer löslich in Wasser.

Hydroschweflige Säure und Schwefelsesquioxyd.

Durch Einwirkung von Zink auf wässerige schweflige Säure oder auf Natriumdisulfitlösung erhält man die intensiv gelb gefärbte Lösung des Zinksalzes bezw. des Natronsalzes einer neuen Säure, welche, da sie offenbar ein Reduktionsprodukt der schwefligen Säure darstellt, als hydroschweflige Säure bezeichnet wird. Die hydroschweflige Säure ist nur in den Lösungen ihrer Salze bekannt, und nicht einmal ihre Zusammensetzung hat sich bis jetzt mit voller Sicherheit feststellen lassen. Sie ist durch eine aufserordentlich energische Reduktionswirkung ausgezeichnet und findet technische Verwendung in der Kattundruckerei, weil sie Indigblau sehr schnell und glatt in Indigweifs umwandelt. Vielleicht kommt ihr die Formel $H_2S_2O_4$ zu; sie wäre dann das Hydrat des Schwefelsesquioxyds S_2O_3, welches in blaugrünen Krystallen durch Eintragen von gepulvertem Schwefel in Schwefeltrioxyd und Abdestilliren des überschüssigen Trioxyds erhalten wird.

Transport u. Verwendung des Schwefeldioxyds.

Das Schwefeldioxyd kommt zum Preise von 30 bis 40 Pfennigen pro Kilogramm in grofsen gufseisernen Flaschen in verflüssigter Form in den Handel, da das wasserfreie Dioxyd Eisen nicht angreift (A. Lange). Es dient zur Kälteerzeugung in Eismaschinen, als Extraktionsmittel und Desinfektionsmittel, ferner zum Bleichen von Strohgeflechten, von Seide, von Hopfen, sowie als Feuerlöschmittel. In den Zuckerfabriken dient es zur Fällung des Kalkes aus den Zuckerlösungen nach der Saturation.

Schwefeltrioxyd, SO_3.

Synonyma: Philosophisches Salz (Basilius Valentinus); Sal volatile vitrioli (Bernhardt); Schwefelsäureanhydrid.

Molekulargewicht SO_3 = 79,47. Specifisches Gewicht 1,9546. Schmelzpunkt 14,8°. Siedepunkt + 46,2°. Prozentische Zusammensetzung: 40,05 Prozent Schwefel, 59,95 Prozent Sauerstoff.

Bildung. Schwefeltrioxyd bildet sich beim Erhitzen von Sulfaten vieler Schwermetalle und von Pyrosulfaten der Alkalien:

$$K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3.$$

Ferner destillirt das Trioxyd beim gelinden Erwärmen von rauchender Schwefelsäure oder beim Erhitzen eines Gemisches von konzentrirter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd:

$$H_2SO_4 + P_2O_5 = SO_3 + 2HPO_3.$$

Darstellung. Im Grofsen gewinnt man Schwefeltrioxyd durch Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff bei Gegenwart sauerstoffübertragender Mittel, wie z. B. fein verteiltes Platin oder Eisenoxyd. Ein zur Demonstration dieses Verfahrens sehr geeignetes Gasgemisch erhält man, wenn man konzentrirte Schwefelsäure auf glühende Chamottebrocken auftropft:

$$2H_2SO_4 = 2H_2O + 2SO_2 + O_2$$

und die entweichenden Gase trocknet. Man kann sie dann durch Überleiten über warmen Platinasbest sehr leicht zu Schwefeltrioxyd vereinigen, und dieses Verfahren fand auch eine Zeit lang technische Anwendung. Jetzt verwendet man schwefeldioxydreiche Röstgase, die mit Luftsauerstoff bei Gegenwart von Kontaktsubstanzen unter Einhaltung ganz bestimmter Temperaturgrenzen in Schwefeltrioxyd verwandelt werden, welches man in konzentrirter Schwefelsäure auffängt. Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. verarbeitet so jährlich bereits gegen 80000 t Pyrit auf rauchende Schwefelsäure (S. 252).

Im Kleinen benutzt man zur Darstellung des Anhydrids stets rauchende Schwefelsäure; es empfiehlt sich, von einer hochprozentigen Säure auszugehen, welche nur 20 Prozent H_2SO_4 und 80 Prozent SO_3 enthält. Diese Säure ist bequem zu behandeln, weil sie einen ziemlich niedrigen Schmelzpunkt besitzt und im warmen Zimmer flüssig bleibt. Das hieraus durch Destillation gewonnene Schwefeltrioxyd reinigt man durch nochmalige Rektifikation über etwas Phosphorpentoxyd.

Eigenschaften. Das Schwefeltrioxyd bildet lange, durchsichtige, farblose Prismen, die bei $+14{,}8^0$ zu einer klaren, öligen, bei $46{,}2^0$ siedenden Flüssigkeit schmelzen. Nur oberhalb $+25^0$ ist das Schwefeltrioxyd beim Aufbewahren beständig; unterhalb dieser Temperatur polymerisirt es sich aufserordentlich leicht. Diese Polymerisation erfolgt unter der Einwirkung einer ganz kleinen Menge von Schwefelsäure, welche sich aus dem an sich ganz neutralen Trioxyd immer bildet, sobald nur die minimalste Spur von Feuchtigkeit damit in Berührung kommt. Die polymere Modifikation bildet sehr feine, weifse, verfilzte Nadeln und bleibt bis $+50^0$ fest; höher erhitzt, geht sie wieder in dampfförmiges Trioxyd über, welches sich zu der bei 46^0 siedenden, bei 15^0 erstarrenden Flüssigkeit verdichten läfst.

Das Schwefeltrioxyd stöfst an der Luft dicke, weifse Dämpfe aus; wenige Gramme dieser Substanz sind imstande, einen grofsen Raum mit dichtem Qualm zu füllen. Es zieht aus der Luft sehr begierig

Wasser an. Wirft man etwas Schwefeltrioxyd ins Wasser, so entsteht ein Geräusch, wie wenn man ein glühendes Eisen eingetaucht hätte. Bei der Vereinigung des Schwefelsäureanhydrids mit Wasser wird eine beträchtliche Menge Wärme entwickelt. Läfst man einen Tropfen Wasser in eine Flasche mit Schwefeltrioxyd fallen, so findet Lichtentwickelung und Explosion statt. Bei der Vereinigung mit Wasser bildet sich Schwefelsäure. Wegen der Heftigkeit, mit welcher das Schwefeltrioxyd gegen Wasser reagirt, ist diese Substanz nur mit allergröfster Vorsicht zu handhaben.

Überhaupt wirkt das Schwefeltrioxyd auf eine grofse Zahl von Körpern sehr lebhaft ein: viele organische Stoffe verkohlt es, indem es ihnen die Elemente des Wassers entzieht; mit anderen vereinigt es sich zu Sulfosäuren; wieder auf andere wirkt es oxydirend. Auch gegen anorganische Stoffe verhält es sich als ein starkes Oxydationsmittel, indem es leicht Sauerstoff abgiebt und in Schwefeldioxyd übergeht. Auch beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr tritt dieser Zerfall ein:

$$2\,SO_3 = 2\,SO_2 + O_2.$$

Schwefelsäure, H_2SO_4.

Synonyma: *Vitriolöl; Oleum; Acide sulfurique (franz.); Sulphuric acid (engl.);* Сѣрная кислота *(sjärnaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht $H_2SO_4 = 97{,}35$. Specifisches Gewicht 1,854. Schmelzpunkt $+10{,}5°$; Siedepunkt (unter Zersetzung) 338°. Prozentische Zusammensetzung: 65,25 Prozent Sauerstoff, 32,70 Prozent Schwefel, 2,05 Prozent Wasserstoff.

Vorkommen.

Vorkommen. Im freien unverbundenen Zustande findet sich die Schwefelsäure in einigen Flüssen Amerikas, so namentlich im Rio vinagre, in einer heifsen Quelle Neu-Granadas, in einigen Gewässern Tennessees und Javas; im Tierreiche als Bestandteil des Sekrets der Speicheldrüsen von *Dolium Galea*, einer namentlich in Sicilien vorkommenden Schneckenart, und von einigen anderen *Gasteropoden* [1]). In der Form von Sulfaten ist die Schwefelsäure noch viel verbreiteter, und zwar vorzugsweise in Verbindung mit Erdalkalien als Gyps oder Anhydrit, Schwerspat und Cölestin; im Pflanzen- und Tierkörper (in den Ernährungsflüssigkeiten) meistens in der Form schwefelsaurer Alkalien.

Bildung.

Die Schwefelsäure bildet sich beim Zusammenbringen von Schwefeltrioxyd mit Wasser:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

---

[1]) Der Mundsaft einer grofsen Nacktschnecke, der *Aplisia* (Seehase), enthält so viel Schwefelsäure, dafs er Marmor unter lebhaftem Aufbrausen zersetzt; dadurch wurde J. Müller (um 1830) zur näheren Untersuchung dieses Sekrets veranlafst.

und bei der Oxydation der schwefligen Säure durch den Sauerstoff der Luft:

$$2\,H{-}SO_2{-}OH + O_2 = 2\,HO{-}SO_2{-}OH.$$

Seltener finden Reaktionen statt, bei denen die Schwefelsäure sich aus Sulfaten bildet. Bei einer Anzahl von Schwermetallsalzen der Schwefelsäure lassen sich aber auch derartige Umsetzungen durchführen, z. B.:

$$Ag_2SO_4 + 2\,HCl = 2\,AgCl + H_2SO_4;$$
$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4.$$

Darstellung. Die Darstellung der Schwefelsäure ist nur im allergröfsten Mafsstabe lohnend. Als Ausgangsmaterial dienen die neben Stickstoff und überschüssiger Luft im Durchschnitt etwa 7 bis 8 Prozent Schwefeldioxyd enthaltenden Röstgase, welche in den Hüttenwerken beim Umwandeln der Schwefelmetalle (Kiese oder Blenden) in Metalloxyde durch Erhitzen unter Luftzutritt entstehen. Die Verbrennung dieser Kiese, die z. B. beim Schwefelkies nach der Gleichung

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$$

erfolgt [1]), erzeugt, wenn sie einmal im Gange ist, genügende Wärme, so dafs die Röstöfen einer besonderen Feuerung meist nicht bedürfen. Die Röstgase, welche in den alten Hüttenbetrieben in die Luft entwichen, müssen in allen Kulturstaaten jetzt verarbeitet werden, da das Schwefeldioxyd sonst die Vegetation viele Kilometer weit vernichtet. Man führt das Gas nach Winkler (S. 244) in Schwefeltrioxyd über oder bringt nach älteren Verfahren die Röstgase in Bleikammern mit Wasserdampf und Salpetersäure zusammen, wobei sich Schwefelsäure bildet, und zwar ebenfalls auf Kosten von Luftsauerstoff. Da die Salpetersäure nur als Sauerstoffüberträger wirkt, so ist es möglich, mit einer geringen Menge von Salpetersäure viel Schwefelsäure herzustellen, und zwar zu einem Preise, der aufserordentlich viel niedriger ist als derjenige der Salpetersäure.

Bleikammerprozefs. Die in den Kiesöfen A (Figur 110) erzeugten Röstgase werden in den Flugstaubkammern F von mechanisch mitgerissenen Verunreinigungen befreit, treten von unten in den Gloverturm G durch das Rohr R ein, verlassen denselben durch das Rohr X und gehen dann durch die Kammern Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 3, welche zusammen so viel Raum enthalten müssen, dafs auf jedes Kilogramm Pyrit, welches innerhalb 24 Stunden abgeröstet wird, etwa $^1/_2$ cbm Kammerraum kommt. Hier findet die Umwandlung in Schwefelsäure statt, die nur dann ohne erheblichen Verlust an Salpetersäure von statten geht, wenn aus der letzten Kammer der übriggebliebene Luftstickstoff noch stark rot gefärbt, d. h. mit überschüssigem Stickstoffdioxyd gemischt austritt. Um dieses wertvolle Stickstoffdioxyd zu gewinnen, dient der Gay-Lussacturm G''. Die als Sauerstoffüberträger angewandte Salpetersäure kann in der Kammer Nr. 1 in durch Kaskadenapparate bewirkter feiner Verteilung zugefügt werden, oder man kann auch hinter den Kiesöfen gufseiserne Kästen oder Schalen einschalten, die mit Chilisalpeter und Schwefelsäure beschickt werden (vergl.

---

[1]) Diese Gleichung giebt den Vorgang insofern nicht ganz genau wieder, als das Eisenoxyd Fe_2O_3 ein Sauerstoffüberträger ist, welcher Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Luft in Schwefeltrioxyd umzuwandeln vermag. Infolgedessen enthalten die Röstgase bereits nicht unerhebliche Mengen von Schwefeltrioxyd, welches einer weiteren Oxydation nicht mehr bedarf, sondern sich in den Bleikammern mit Wasserdampf ohne Weiteres nach der auf S. 245 gegebenen Gleichung zu Schwefelsäure vereinigt.

S. 157) und aus denen sich dann beim Hinzuströmen der heiſsen Röstgase Salpetersäure dampfförmig entwickelt.

Gay-Lussacturm.

Der Gay-Lussacturm G'' ist mit Koksstücken angefüllt, über welche in feiner Verteilung konzentrirte Schwefelsäure herabrieselt; diese nimmt das

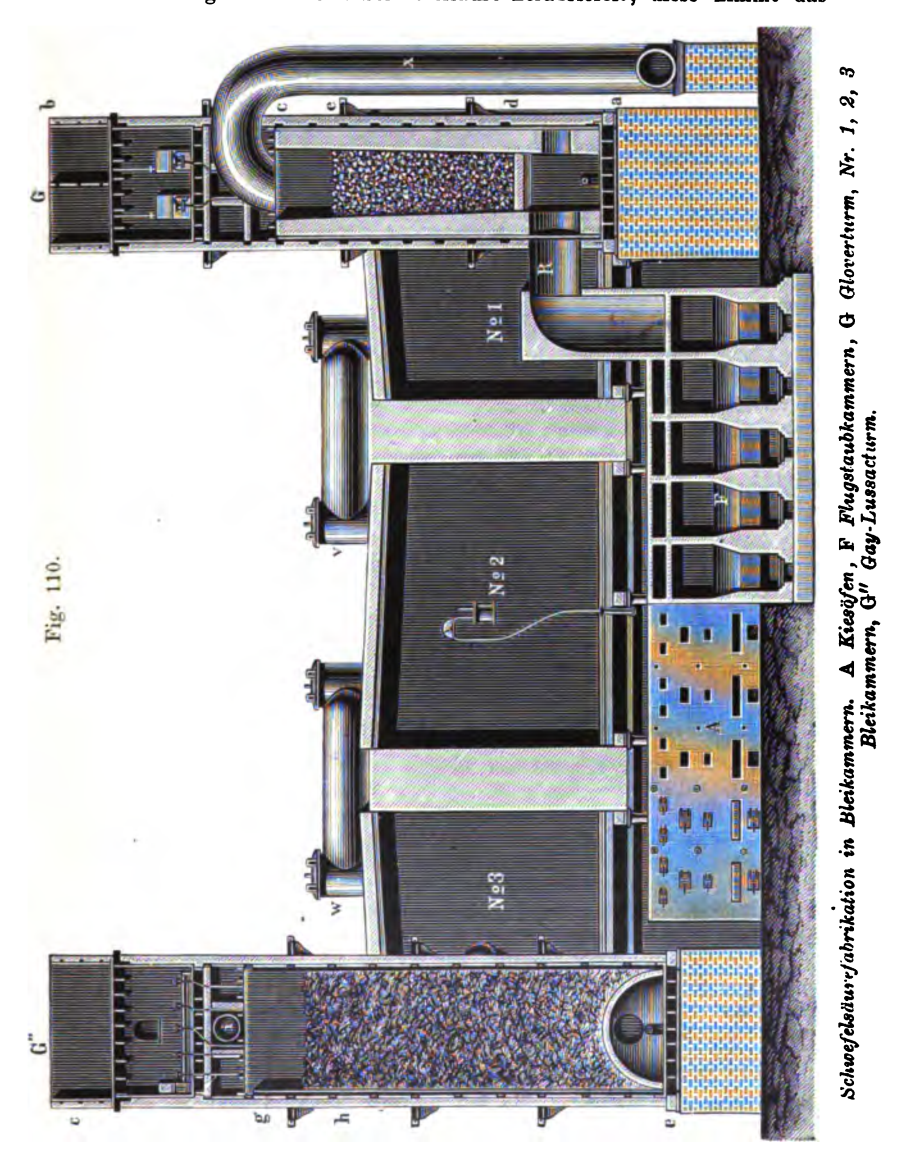


Fig. 110.

Schwefelsäurefabrikation in Bleikammern. **A** *Kiesöfen*, **F** *Flugstaubkammern*, **G** *Gloverturm*, *Nr. 1, 2, 3 Bleikammern*, **G''** *Gay-Lussacturm.*

Stickstoffdioxyd auf und läſst nur den wertlosen Luftstickstoff aus der oberen Öffnung des Turmes G'' entweichen.

Gloverturm.

Die aus dem Gay-Lussacturme abflieſsende „nitrose Schwefelsäure" läſst man in dem Gloverturme im Verein mit Kammersäure (der ver-

dünnten Schwefelsäure, welche sich am Boden der Bleikammern ansammelt) über Brocken, kleine Hohlcylinder oder Pyramiden feuerfesten Materials herabrieseln, wobei die entgegengeführten, etwa 300° heifsen Röstgase der nitrosen Säure das wertvolle Stickstoffdioxyd, der Kammersäure das lästige Wasser entziehen, so dafs die von dem Gloverturm abfliefsende Schwefelsäure direkt verkäuflich ist, so weit sie nicht wieder für den Gay-Lussacturm gebraucht wird.

Kammersäure.

Die Hauptmenge der Schwefelsäure wird aber in den Kammern gewonnen, wo sie sich in ziemlich verdünntem Zustande (62 bis 70 Prozent H_2SO_4) niederschlägt, weil durch Zuführung von Dampfstrahlen in den Kammern Schwefeltrioxyd und Nitrosulfonsäure, NO_2–SO_3H, zersetzt werden müssen. Diese Kammersäure fliefst zum Zwecke der Konzentration (so weit hierzu der Gloverturm nicht ausreicht) zuerst durch ein System erhitzter flacher Bleipfannen, dann durch geschlossene Kessel aus Platin [1]), welche auf direktem Feuer stehen. Die hier abfliefsende Säure enthält 93 bis 94 Prozent H_2SO_4 und stellt die gewöhnliche konzentrirte Schwefelsäure des Handels dar.

Konzentrirte Schwefelsäure des Handels.

Theorie des Bleikammerprozesses.

Welche chemischen Prozesse sich in den Bleikammern vollziehen, ist nicht mit voller Sicherheit bekannt. Das Endprodukt ist freilich leicht fafsbar; aber zweifellos treten Zwischenprodukte auf, welche komplizirterer Natur sind und in deren Zusammensetzung der Stickstoff der Salpetersäure mit eingeht. Nach Lunge ist das wesentlichste Zwischenprodukt die Nitrosulfonsäure NO_2–SO_3H; und als Sauerstoffüberträger dient die salpetrige Säure:

$$2\,SO_2 + 2\,HNO_2 + O_2 = 2\,NO_2\text{–}SO_3H,$$
$$NO_2\text{–}SO_3H + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2.$$

Nach Raschig tritt dagegen die Dihydroxylaminsulfonsäure $(HO)_2N$–SO_3H (S. 266) als wesentliches Zwischenprodukt, und Stickoxyd als Sauerstoffüberträger auf; die salpetrige Säure reagirt in ihrer Trihydroxylform, $N(OH)_3$:

$$N(OH)_3 + H\text{–}SO_3H = (HO)_2N\text{–}SO_3H + H_2O;$$
$$(HO)_2N\text{–}SO_3H + N(OH)_3 = 2\,NO + H_2SO_4 + 2\,H_2O;$$
$$4\,NO + 6\,H_2O + O_2 = 4\,N(OH)_3.$$

Bleikammerkrystalle.

Als Stütze der Theorie von Lunge kann angeführt werden, dafs sich, freilich nicht bei normalem Betriebe, wohl aber, wenn es in den Bleikammern an Wasser fehlt, Bleikammerkrystalle von oft sehr beträchtlicher Gröfse bilden, die in der That nach der Formel einer Nitrosulfonsäure NO_2–SO_3H zusammengesetzt sind. Durch Wasser zerfallen sie unter Aufbrausen in Schwefelsäure und salpetrige Säure. Eine Störung des Betriebes kann auch durch Bildung von Stickoxydul eintreten (vergl. Hydroxylaminsulfonsäure); die soweit reduzirte Salpetersäure ist für den Betrieb verloren.

Reindarstellung.

Zur weiteren Konzentration kann man die konzentrirte Schwefelsäure in Platinapparaten bis auf 98 Prozent H_2SO_4 (von 95 bis 98 Prozent auch in Gufseisen) konzentriren oder destilliren. Monohydrat H_2SO_4 erhält man aus mindestens 97 prozentiger Säure durch Ausfrieren und Centrifugiren.

Eigenschaften.

Die Schwefelsäure ist eine farblose, wasserhelle, schwere, ölige, geruchlose Flüssigkeit. Sie ist nahezu noch einmal so schwer als Wasser und übt auf organische, ebensowohl pflanzliche wie tierische

[1]) Mitunter wird die Konzentration auch in Glasretorten vorgenommen.

Stoffe eine rasch zerstörende Einwirkung aus. Sie gehört aus diesem Grunde zu den nur mit großer Vorsicht zu handhabenden Stoffen. Sie ist destillirbar, d. h. sie kann durch Erwärmung in Dampf verwandelt werden, allein ihr Siedepunkt liegt sehr hoch, nämlich + 338°, und es findet bei dieser Temperatur immer eine partielle Zersetzung statt, indem etwas Schwefelsäureanhydrid entweicht und dann eine Säure von 98,7 Proz. Schwefelsäure überdestillirt. Aus diesem Verhalten folgt, daß die Schwefelsäure in höherer Temperatur eine Dissociation in Schwefelsäureanhydrid und Wasser erleidet, die bei Siedehitze vollständig wird. Beim Abkühlen aber verbinden sich beide Spaltungsprodukte wieder zu Schwefelsäure. Auch in den starren Aggregatzustand kann die Schwefelsäure übergeführt werden; wird sie nämlich unter 0° abgekühlt, so gefriert sie und stellt dann oft regelmäßige, sechsseitige Prismen dar. Die konzentrirte Säure, sowie sie in den Handel kommt, ist keine reine Schwefelsäure, sondern ist immer etwas wasserhaltig. Kühlt man eine derartige Säure unter 0° ab, so bilden sich Krystalle der reinen Schwefelsäure; diese einmal starr gewordene Säure schmilzt dann erst bei 10,5°. Einmal geschmolzen, bleibt sie auch unter 0° noch flüssig, erstarrt aber sogleich, wenn man etwas krystallisirte Säure in die geschmolzene Masse wirft, wobei die Temperatur auf 10,5° steigt.

Die Schwefelsäure wirkt zerstörend auf organische Stoffe.

Eine der hervorragendsten Eigenschaften der Schwefelsäure ist ihre große Begierde, Wasser zu absorbiren. In der That ist diese Neigung so groß, daß sie auch der Luft ihren Wasserdampf fortwährend entzieht, indem sie dabei natürlich immer wässeriger wird, und in dem Maße, als letzteres der Fall ist, vermindert sich natürlich ihre wasserentziehende Kraft. In einem abgeschlossenen Raume kann durch Schwefelsäure Luft vollständig getrocknet werden; ebenso verlieren Gase, wenn sie, mit Wasserdampf gemengt, durch Schwefelsäure geleitet werden, letzteren dadurch vollständig, d. h. sie werden getrocknet. Auch die Zerstörung organischer Stoffe durch Schwefelsäure beruht zunächst auf ihrer großen Begierde, Wasser anzuziehen. Die meisten organischen Stoffe zählen zu ihren Bestandteilen Wasserstoff und Sauerstoff. Kommt nun Schwefelsäure mit solchen Substanzen in Berührung, so entzieht sie ihnen Wasserstoff und Sauerstoff, welche beiden Stoffe, sich zu Wasser vereinigend, von der Schwefelsäure aufgenommen werden, während der Kohlenstoff zum Teil als solcher, zum Teil in Form einer kohlenstoffreicheren Verbindung mit dem rückständigen Wasser- und Sauerstoff als schwarzbraune Substanz abgeschieden wird. Daher rührt es, daß Kork, Holz und andere organische Substanzen geschwärzt, verkohlt werden, wenn man sie in Schwefelsäure taucht, und auf demselben Grunde beruht die braune Färbung, welche die Säure annimmt, wenn sie in mit Korkstopfen verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird, oder mit Staub u. dergl. in schlecht oder nicht verschlossenen Gefäßen in Berührung kommt. Mit Wasser mischt sich die Schwefelsäure in allen Verhältnissen, dabei findet aber beträcht-

Bedeutende wasserentziehende Kraft derselben.

Daher ihre Anwendung zum Trocknen.

Daher auch zum Teil ihre zerstörende Einwirkung auf organische Stoffe.

Sie mischt sich mit Wasser unter bedeutender Erhitzung und Kontraktion.

liche Erhitzung statt, welche beim Vermischen der stärksten Säure bis zum Aufkochen und Umherspritzen sich steigern kann. Wenn man das Wasser in die Schwefelsäure giefst, so erfolgt dies fast unfehlbar; es ist deshalb praktische Regel, wenn Gemische von Schwefelsäure und Wasser zu bereiten sind, die Säure in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren in das Wasser zu giefsen, wobei die Erhitzung nicht so plötzlich stattfindet. Noch eine andere bemerkenswerte Erscheinung findet beim Vermischen der Schwefelsäure mit Wasser statt. Das Volumen solcher Gemische ist nämlich nicht gleich der Summe der Volumina der Mischbestandteile, sondern etwas kleiner; es findet dabei, wie man sagt, Kontraktion statt. Dieselbe beträgt, wenn man genau gleiche Raumteile Schwefelsäure und Wasser mengt, und das Gemisch auf seine ursprüngliche Temperatur sich abkühlen läfst, $^{29}/_{1000}$, oder, was dasselbe ist, 50 Raumteile Schwefelsäure und 50 Raumteile Wasser gemengt, geben nicht 100 Raumteile, sondern nur 97,1 Raumteile. Gemische von Schwefelsäure und Wasser heifsen im Allgemeinen **verdünnte Schwefelsäure**, allein viele Erscheinungen weisen darauf hin, dafs es verschiedene **Hydrate** der Schwefelsäure giebt, in denen das Wasser nach festem Verhältnis mit der Säure verbunden ist. Es geht dies namentlich aus dem sehr auffälligen Verhalten hervor, welches verdünnte Schwefelsäuren beim Abkühlen zeigen. Je nach gröfserem oder geringerem Wassergehalte beobachteten Pfaundler und Schnegg, sowie neuerdings Hillmayr mitunter hohe, bei anderen Konzentrationen wieder sehr tief liegende Schmelzpunkte. Durch Vermischung der Schwefelsäure mit Wasser sinkt der Siedepunkt und vermindert sich das specifische Gewicht der Säure. In nachfolgender Tabelle sind einige Konzentrationen von Schwefelsäure mit ihren specifischen Gewichten verzeichnet:

Verdünnte Schwefelsäure.

Gramm H_2SO_4 in 1 Liter	Gewichtsprozente H_2SO_4	Specifisches Gewicht	Gramm H_2SO_4 in 1 Liter	Gewichtsprozente H_2SO_4	Specifisches Gewicht
1744	92,2	1,834	201	17,88	1,129
1500	84,48	1,777	171	15,36	1,109
1465	83,0	1,765	154	14,00	1,100
1401	80,5	1,739	132	11,98	1,084
1333	78,0	1,710	105	9,82	1,067
1252	74,85	1,637	59	5,7	1,036
448	35,25	1,268	35	3,5	1,020
416	33,12	1,251	19	1,9	1,007
368	30,1	1,224	14	1,4	1,005
341	28,2	1,208	11	1,1	1,004
301	25,39	1,187	9	0,9	1,003
204	20,87	1,152	5	0,54	1,002

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren und rötet, selbst nach dem Verdünnen mit ihrem 1000 fachen Volumen Wasser, Lackmus noch ganz deutlich; teils wegen ihrer Stärke, teils wegen ihres hohen Siedepunktes treibt sie die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen aus (vergl. S. 157).

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren.

Wie man aus ihrer Formel ersieht, enthält die Schwefelsäure 2 Atome Wasserstoff, ähnlich wie die schweflige Säure, und so wie in letzterer, können auch in der Schwefelsäure diese beiden Atome Wasserstoff durch Metalle oder metallähnliche Körper ersetzt werden; sie ist eine zweibasische Säure.

Sie ist zweibasisch.

Durch einige Metalloide und Metalle kann der Schwefelsäure der Sauerstoff teilweise oder ganz entzogen werden. So wird sie beim Erwärmen mit einigen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber und Silber, in Schwefeldioxyd verwandelt, während der unzersetzte Anteil der Schwefelsäure mit den gebildeten Oxyden schwefelsaure Salze bildet; auch durch Erwärmen mit Kohle wird sie zu Schwefeldioxyd reduzirt; Phosphor entzieht ihr beim Erhitzen den Sauerstoff vollständig, während sich der Schwefel abscheidet. Auch durch Wasserstoff im Entstehungszustande wird die Schwefelsäure, und zwar zu Schwefelwasserstoff reduzirt; läfst man nämlich auf Zink und Wasser konzentrirte Schwefelsäure einwirken, so ist das entwickelte Wasserstoffgas mit Schwefelwasserstoff gemischt. Eine verdünntere Schwefelsäure wird unter diesen Umständen nicht reduzirt.

Zersetzungen der Schwefelsäure.

Die käufliche Schwefelsäure pflegt Blei, Stickstoff und Arsen zu enthalten; auch ist sie häufig durch Eisen oder organische Substanz, seltener durch Selen gefärbt. Ihren Gehalt erkennt man durch Titriren oder aus dem specifischen Gewichte.

Prüfung, Versand und Verwendung der Schwefelsäure.

Specifische Gewichte höchst konzentrirter Schwefelsäure bei 15°.

Prozente H_2SO_4	Specifisches Gewicht	Prozente H_2SO_4	Specifisches Gewicht	Prozente H_2SO_4	Specifisches Gewicht
90	1,819	94	1,8372	98	1,8412
90,5	1,822	94,5	1,8387	98,39	1,8406
91	1,825	95	1,8390	98,66	1,8405
91,5	1,827	95,5	1,8406	99	1,8403
92	1,829	96	1,8406	99,47	1,8395
92,5	1,832	97	1,8410	100,00	1,8384
93	1,834	97,70	1,8413		

Die konzentrirte Schwefelsäure kommt in eisernen Fässern oder Bassinwagen in den Handel; die Hauptmenge der produzirten Schwefelsäure wird aber an Ort und Stelle gleich wieder weiter verarbeitet. Sie dient in der Soda-, Sulfat-, Chlor-, Superphosphatfabrikation, ferner in der Industrie der Thonerdesalze und des Stärkezuckers, in der Fabrikation der Salpetersäure und der Nitroprodukte, in der Farben-

technik und in der Sprengstoffindustrie als wichtiges Ausgangs- oder Hülfsmaterial.

Pyroschwefelsäure, rauchende Schwefelsäure.

Konzentrirte Schwefelsäure mischt sich mit Schwefeltrioxyd in jedem Verhältnis. Dabei bilden sich eine ganze Reihe von Verbindungen, welche sich durch ihre teils höher, teils niedriger liegenden Schmelzpunkte unterscheiden und alle die Eigenschaft gemeinsam haben, beim Erhitzen Schwefeltrioxyd abzugeben und sich dabei in gewöhnliche Schwefelsäure zu verwandeln. Die bekannteste dieser Verbindungen ist die Pyroschwefelsäure $(HO)SO_2{-}O{-}SO_2(OH)$, welche beim Vermischen gleicher Moleküle Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd entsteht, in grofsen Prismen krystallisirt und bei $+35^0$ schmilzt. Sie führt ihren Namen (vom griechischen πῦρ, *pyr*, das Feuer) daher, dafs ihre Alkalisalze sich beim Erhitzen der Alkalidisulfate bis zur eben beginnenden Rotglut bilden:

$$2\,KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O\ ^{1)}.$$

Die rauchende Schwefelsäure oder das „Oleum" des Handels ist eine Mischung von Schwefeltrioxyd mit Schwefelsäure nach schwankenden Verhältnissen. Wie bereits bemerkt (S. 244), ist ein hochprozentiges Oleum von 80 Prozent SO_3, wie es neuerdings im Handel zu haben ist, nicht nur der Frachtersparnis wegen, sondern auch seiner physikalischen Eigenschaften wegen vorzuziehen.

Nordhäuser Vitriolöl.

Lediglich ein historisches Interesse hat gegenwärtig das Nordhäuser Vitriolöl, eine schwach rauchende Schwefelsäure von 10 Prozent oder höchstens 20 Prozent Anhydridgehalt, welche in der Technik früherer Jahrhunderte eine wichtige Rolle spielte. Sie wurde durch Erhitzen von schwefelsaurem Eisenoxyd (an der Luft oxydirtem und in der Wärme entwässertem Eisenvitriol) zuerst in Mitteldeutschland, z. B. von dem Erfurter Benediktinermönch Basilius Valentinus (ums Jahr 1450) dargestellt; später ging die Hauptfabrikation nach Böhmen über. Bernhardt hat im Jahre 1755 die Reindarstellung des von Basilius Valentinus zuerst beobachteten Schwefeltrioxydes aus rauchender Schwefelsäure genauer beschrieben. Seit den Arbeiten von Cl. Winkler 1875 ist Schwefeltrioxyd Handelsprodukt. Eine wasserhaltige Schwefelsäure war anscheinend schon im Altertume bekannt; arabische Gelehrte stellten Schwefelsäure (und Pyroschwefelsäure) aus gebranntem Alaun durch Destillation dar; Basilius Valentinus durch Verbrennen von Schwefel bei Gegenwart von Salpeter, Angelus Sala 1613 durch Verbrennen von Schwefel bei Gegenwart von Wasserdampf und überschüssigem Luftsauerstoff. Die ersten Fabriken für Darstellung von Schwefelsäure aus Schwefel nach dem Bleikammerverfahren wurden in der Mitte des 18. Jahrhunderts gegründet. Der 1827 konstruirte Gay-Lussacturm wird seit 1842, der Gloverturm seit 1859 angewendet; seit den Untersuchungen Lunge's 1871 und Bode's 1876 dürfen diese Apparate bei keiner Bleikammeranlage fehlen. Die durch die Arbeiten von Cl. Winkler ermöglichte Darstellung von Schwefelsäure aus dem bei Gegenwart von Kontaktsubstanzen gewonnenen Schwefeltrioxyd (S. 244) scheint nunmehr den Bleikammerprozefs ganz entbehrlich zu machen.

Historisches über Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd.

---

[1]) Bei der der Schwefelsäure analog zusammengesetzten und in vieler Hinsicht ähnlichen Chromsäure vollzieht sich diese Wasserabspaltung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$.

Synonyma: Dithionige Säure; unterschweflige Säure.

Molekulargewicht $H_2S_2O_3 = 113,30$.

Bildung. Die Salze der Thioschwefelsäure (Thiosulfate) entstehen bei der Einwirkung von Jod auf eine Mischung von Alkalisulfit und Alkalisulfid:

$$Na_2SO_3 + Na_2S + 2J = Na_2S_2O_3 + 2NaJ,$$

sie bilden sich ferner beim Kochen von Sulfiten mit Schwefel und bei der langsamen Oxydation von Alkalisulfiden durch den Luftsauerstoff. Gerade ebenso, wie die schweflige Säure durch Aufnahme eines Atomes Sauerstoff in Schwefelsäure übergeht, so verwandelt sie sich durch Aufnahme und Addition eines Atoms Schwefel in Thioschwefelsäure.

Darstellung. Die freie Thioschwefelsäure läfst sich nur in verdünnter wässeriger Lösung darstellen und ist auch unter diesen Bedingungen nur wenige Minuten haltbar. Ihre Salze besitzen dagegen eine grofse Krystallisationskraft und bemerkenswerte Beständigkeit; das Natriumsalz, welches als Antichlor technische Verwendung in der Bleicherei und als Fixirsalz in der Photographie findet, stellt man aus den Rückständen der Leblancsodafabrikation her (vergl. bei Natrium).

Eigenschaften. Alle Lösungen thioschwefelsaurer Salze besitzen die Eigenschaft, die in reinem Wasser unlöslichen Verbindungen des Silbers mit den Halogenen leicht aufzulösen. Diese Eigenschaft benutzt man allgemein beim Fixiren der Lichtbilder. Eine weitere wichtige Eigenschaft der Thiosulfate ist ihre grofse Reaktionsfähigkeit gegen die Halogene, welche selbst in verdünntesten Lösungen der Thioschwefelsäure sofort ein Wasserstoffatom entziehen, wobei die hinterbleibenden Reste sich zu Tetrathionsäure vereinigen (vergl. S. 240 und 273). Mit nicht allzu verdünnten Mineralsäuren zersetzen sich die Thiosulfate sofort unter Aufbrausen, indem die frei werdende Thioschwefelsäure sich in Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser spaltet. Weniger konzentrirte Thiosulfatlösungen bleiben aber auf Zugabe der Säure einige Momente ganz klar, erst dann beginnt die Trübung und Schwefelabscheidung, welche die nach der Gleichung

$$H_2S_2O_3 = SO_2 + S + H_2O$$

verlaufende Spaltung der Thioschwefelsäure anzeigt.

Dithionsäure, Trithionsäure, Tetrathionsäure, Pentathionsäure, Hexathionsäure.

Die Dithionsäure oder Unterschwefelsäure läfst sich sehr leicht in der auf Seite 242 beschriebenen Weise erhalten, ebenso synthetisch durch Einwirkung von Jod auf 2 Moleküle Natriumsulfit:

$$\begin{matrix} NaSO_3Na \\ NaSO_3Na \end{matrix} + 2J = 2NaJ + \begin{matrix} SO_3Na \\ | \\ SO_3Na \end{matrix}.$$

Ebenso bildet sich Trithionsäure durch Einwirkung von 2 Atomen Jod auf eine Mischung von 1 Atom Natriumsulfit und 1 Atom Thiosulfat, Tetrathionsäure durch Einwirkung von 2 Atomen Jod auf 2 Moleküle Thiosulfat (vergl. vorige Seite), Pentathionsäure und Hexathionsäure durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Thiosulfat. Alle diese Säuren, über deren Konstitution schon auf S. 240 gesprochen worden ist, sind im freien Zustande leicht zersetzlich; sie haben insofern ein gewisses praktisches Interesse, als sie sich beim Zusammmenbringen von schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung bilden.

Schwefelheptoxyd, S_2O_7, und Überschwefelsäure, HSO_4.

Überschwefelsäure.

Bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoffgas bildet sich Schwefelheptoxyd S_2O_7 als klein krystallinische, niedrig schmelzende, leicht veränderliche Substanz, welche stark oxydirende Wirkungen äufsert. Das entsprechende Hydrat, die einbasische [1]) Überschwefelsäure HSO_4, hat dadurch eine gewisse Bedeutung erlangt, dafs sie in den üblichen elektrischen Bleisammlern (Accumulatoren) durch die Einwirkung des elektrischen Stromes auf die diese Apparate füllende, mäfsig konzentrirte Schwefelsäure auftritt. Ihre Salze, die Persulfate, sind meist aufserordentlich leicht löslich (z. B. das Baryumsalz und das zerfliefsliche Bleisalz). Das Kaliumsalz und das Ammoniumsalz krystallisiren gut, sind leicht mit Hülfe des elektrischen Stromes darzustellen und kommen als Oxydationsmittel in den Handel.

Caro'sches Reagens.

Trägt man Kaliumpersulfat in mäfsig verdünnte Schwefelsäure ein, so erhält man eine Flüssigkeit, welche sehr merkwürdige Oxydationswirkungen auszuüben vermag, z. B. Anilin in Nitrosobenzol und Nitrobenzol überführt (Caro) und Aceton in ein krystallisirtes Superoxyd umwandelt. Nach Baeyer und Villiger enthält dieses Reagens eine Verbindung der Formel

$$\begin{matrix} O & & O\text{-}OH \\ & \gg S \lt & \\ O & & OK \end{matrix} .$$

Eine ähnlich wirkende Flüssigkeit erhält man, wenn man in 5 prozentiges Wasserstoffsuperoxyd unter guter Kühlung das fünffache Gewicht konzentrirter Schwefelsäure eingiefst.

Chemische Technik und Experimente.

Die Eigenschaften des Schwefels lassen sich durch folgende Experimente zweckmäfsig veranschaulichen:

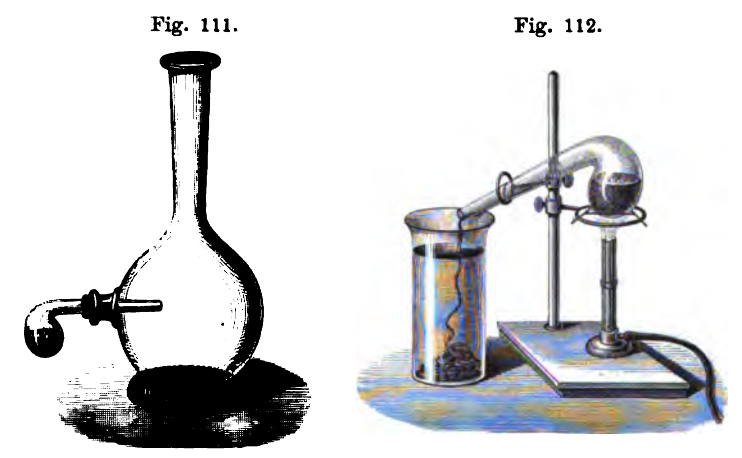
Experimente mit Schwefel.

1. Destillation des Schwefels aus einer Glasretorte. Kühlt man die Vorlage ab, so verdichtet sich der überdestillirende Schwefeldampf zu

[1]) Die komplizirtere Formel $H_2S_2O_8$, welche von einigen Autoren vorgezogen wird, ist nicht erwiesen. Nur für das Ammoniumsalz ist eine solche polymere Formel $(NH_4)_2S_2O_8$ aus der Zunahme der molekularen Leitfähigkeit beim Verdünnen seiner wässerigen Lösung wahrscheinlich gemacht worden (Bredig).

Schwefelblumen; kühlt man nicht ab, so schmilzt er und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Im Retortenhalse zeigen sich dann gewöhnlich schöne Schwefelkrystallisationen. 2. Darstellung der Schwefelblumen. Wird der Schwefel in der kleinen Retorte (Fig. 111) bis zum Kochen erhitzt, so gelangt der Dampf in den Ballon und bildet hier an den Wandungen desselben einen gelben Beschlag von Schwefelblumen. 3. Krystallisation des Schwefels. Man schmilzt eine nicht zu kleine Menge Schwefel in einer Porzellankelle und läfst sehr langsam erkalten. Wenn sich auf der Oberfläche eine feste Kruste gebildet hat, so durchstöfst man diese mit einem Glasstabe, und läfst den noch flüssigen Schwefel so vollständig wie möglich abfliefsen. Nach dem Erkalten macht man die ganze obere Kruste los, und findet dann das Innere des Gefäfses mit schönen, langen, glänzenden Prismen bekleidet. 4. Krystallisation des Schwefels aus Schwefelkohlenstoff. Man löst Schwefel in Schwefelkohlenstoff und

Fig. 111. Fig. 112.



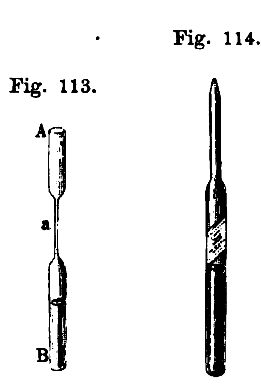
Destillation von Schwefel.

überläfst die Lösung in einer Glasschale der freiwilligen Verdunstung. 5. Darstellung des plastischen Schwefels. Die zur Hälfte mit Schwefel gefüllte Retorte (Figur 112) wird zum Kochen erhitzt. Der Schwefeldampf verdichtet sich im Retortenhalse zu flüssigem Schwefel, der, in dünnem Strahle ausfliefsend, in ein mit kaltem Wasser gefülltes Glasgefäfs gelangt. Unter dem Wasser bildet er kugelig-traubige, durchsichtige, bernsteingelbe, plastische Massen. 6. Darstellung der Schwefelmilch. Man zersetzt eine Auflösung von Schwefelleber mit verdünnter Schwefelsäure. 7. Verbrennung des Schwefels. 8. Der Schwefel verbindet sich mit Metallen unter Feuererscheinung. Man verwandelt Schwefel durch Erhitzen in einem dünnwandigen Glaskölbchen in Dampf und wirft dann zusammengeballtes unechtes Blattgold hinein, welches alsbald erglüht. Führt man in den Schwefeldampf ein Stückchen brennendes Natrium in einem eisernen Löffelchen ein, so erfolgt die Vereinigung des Natriums mit dem Schwefel unter blendender Lichtentwickelung und mit so starker Hitze, dafs zuletzt auch das Löffelchen selbst erglüht und als Schwefeleisen abschmilzt. Schüttet man in den Schwefeldampf ferrum limatum (sehr fein verteiltes Eisen), so zeigt sich eine helle Feuererscheinung, indem der feine Eisenstaub in allen Teilen des Kölbchens anhaftet, so dafs das letztere für einen Augenblick lebhaft erglüht.

Aufbewahrung des flüssigen Schwefeldioxydes.

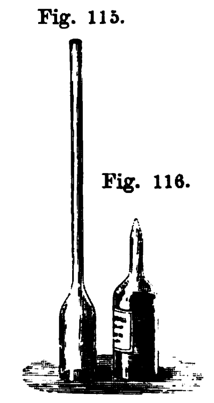
Will man flüssiges Schwefeldioxyd oder andere unvollkommene Gase oder Dämpfe (S. 24) aufbewahren, so bedient man sich der in Figur 113 bis 118 abgebildeten Apparate. Die Einschmelzröhren oder Einschmelzflaschen werden im offenen Zustande (Figur 113 und 115) in eine Kältemischung gebracht und das zu verflüssigende Gas durch ein dünnes Glas-

Fig. 113. Fig. 114.



Einschmelzröhren mit angesetztem dünnerem Rohr.

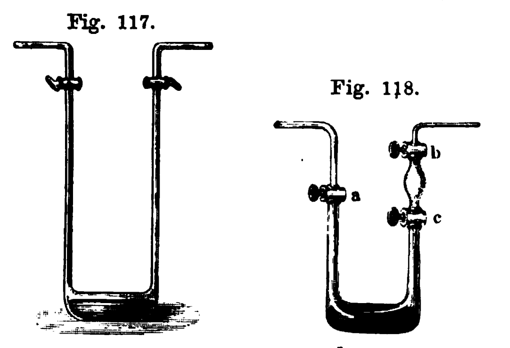
Fig. 115. Fig. 116.



Einschmelzflaschen für verflüssigte Gase oder niedrig siedende Flüssigkeiten.

rohr in gut getrocknetem Zustande bis auf den Boden des gekühlten Gefäfses geleitet. Haben sich erst einige Tropfen niedergeschlagen, so dafs das Einleitungsrohr in die Flüssigkeit eintaucht, so geht die weitere Verflüssigung meist sehr schnell von statten. Die gefüllten Röhren oder Flaschen kann man zuschmelzen (Fig. 114 und 116), falls die kritische Temperatur des in Rede stehenden Gases oder Dampfes hoch genug liegt (S. 25) und daher bei dem nachträglichen Herausnehmen aus der Kältemischung keine zu grofsen Drucke auf die Gefäfswandung entstehen.

Fig. 117. Fig. 118.



Hofmann'sche Vorlagen.

Hofmann'sche Vorlage.

Sollen niedrigsiedende Flüssigkeiten nur kurze Zeit aufbewahrt werden, so experimentirt man sehr bequem mit der **Hofmann'schen Vorlage** (Figur 117 und 118), die bei geöffneten Hähnen durch Durchleiten des Gases oder Dampfes in der Kältemischung gefüllt werden. Die Hähne *b* und *c*, nach einander geöffnet (Figur 118), dienen zur bequemeren Regulirung des beim Herausnehmen aus der Kältemischung durch Verdunstung der Flüssigkeit erhaltenen Gasstromes.

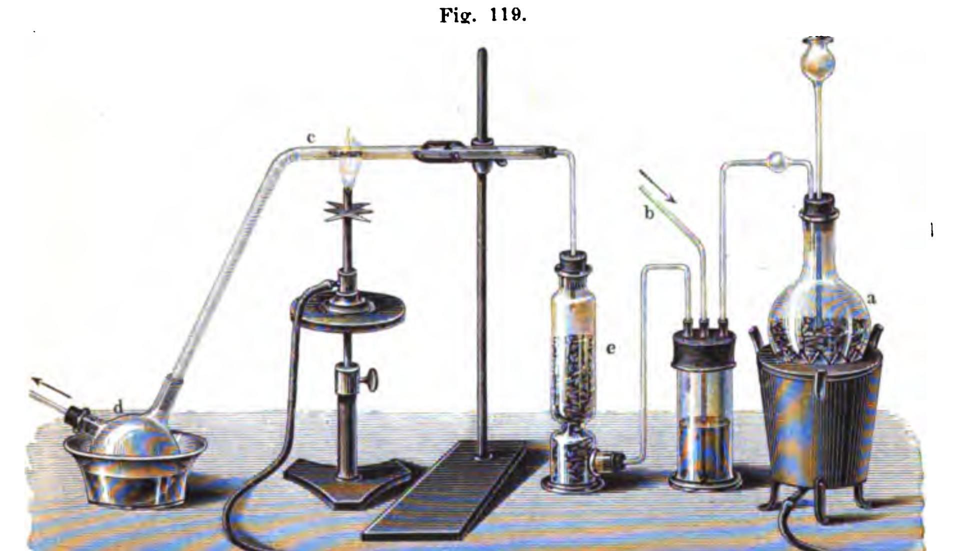
Die Eigenschaften des Schwefeldioxydes erläuternde, wichtigere Experimente sind etwa folgende:

Experimente mit Schwefeldioxyd.

1. Brennende Körper erlöschen im Gase. 2. Das Gas wirkt bleichend. Man bringt rote Rosen in ein mit steifem Papier lose zugedecktes Becherglas und leitet durch ein bis auf den Boden gehendes Glasrohr Schwefel-

dioxyd ein. Binnen kurzer Zeit werden die Rosen gebleicht. Bringt man sie darauf in angesäuertes Wasser, so gewinnen sie nach einiger Zeit unter dem Einflusse des Luftsauerstoffes ihre Färbung wieder (Unterschied der Bleichwirkung des reduzirenden Schwefeldioxyds von der Wirkung oxydirender Bleichmittel, welche Farben und Gerüche dauernd zerstören). 3. Das flüssige Schwefeldioxyd siedet bei Aufhebung des in zugeschmolzenen Röhren auf ihm lastenden Druckes. Man bricht die zugeschmolzene Spitze einer mit flüssigem Schwefeldioxyd gefüllten und vorher in einer Kältemischung abgekühlten Röhre ab, wobei dasselbe bei Zimmertemperatur in lebhaftes Sieden gerät. 4. Das Schwefeldioxyd wirkt als Reduktionsmittel. Man schüttet etwas vollkommen trockenes, ganz fein pulverisirtes Bleihyperoxyd in einen hohen, geräumigen, mit trockenem, reinem Schwefeldioxydgase ge-

Fig. 119.



Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoffgas.

füllten Glascylinder. Das Bleihyperoxyd wird augenblicklich weifs und hierauf glühend, indem sich schwefelsaures Blei bildet.

Darstellung des Schwefelsäureanhydrids durch Destillation von Nordhäuser Vitriolöl.

Die einfachste Methode, um im Laboratorium Schwefelsäureanhydrid darzustellen, besteht darin, dafs man gutes, stark rauchendes Oleum (Nordhäuser Vitriolöl) in einer Retorte vorsichtig und ohne dafs die Flüssigkeit ins Sieden kommt, erwärmt, und die Dämpfe des übergehenden Schwefelsäureanhydrids in einem an den sehr kurzen Hals der Retorte mittels Asbestschnur gut angepafsten und mit einem Glasstöpsel luftdicht verschliefsbaren, natürlich vollkommen trockenen, von einer Kältemischung umgebenen Glasgefäfse verdichtet.

Einwirkung von Platinschwamm auf Schwefeldioxyd- und Sauerstoffgas.

Die Bildung des Schwefeltrioxyds durch Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf Sauerstoff unter Mitwirkung von Kontaktsubstanzen läfst sich in folgender Weise zeigen. Man leitet durch eine mit platinirtem Asbest zum Teil gefüllte, starke Glasröhre (Figur 119) ein Gemenge von getrocknetem Schwefeldioxydgas und von Sauerstoffgas, während die Stelle der

Röhre, wo der platinirte Asbest liegt, mäſsig erwärmt wird. An die Glasröhre ist eine gekühlte Vorlage angelegt, in welcher sich das gebildete Schwefelsäureanhydrid verdichtet. Dieses Experiment liefert ein schönes Beispiel der sogenannten katalytischen Wirkungen. Platinirten Asbest bereitet man sich, indem man ausgeglühten langfaserigen Asbest mit einer ziemlich konzentrirten Lösung von Platinchlorid durchtränkt und hierauf in eine ebenfalls konzentrirte Salmiaklösung einlegt. Man bringt nun den Asbest, auf dessen Fasern sich reichlich Ammonium-Platinchlorid absetzt, auf einen Glastrichter, läſst die eingesaugte Flüssigkeit völlig abtropfen, was man durch gelindes Pressen beschleunigt, und erhitzt dann allmählich bis zum Glühen. Es bleibt mit Platinschwamm reichlich durchsetzter Asbest zurück.

Darstellung der Schwefelsäure im Kleinen.

Auch die Bereitung der Kammersäure läſst sich in ihren einzelnen Phasen im Kleinen veranschaulichen, indem man in ein System von Glasballons, deren erster etwas rauchende Salpetersäure enthält, gleichzeitig Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf eintreten läſst. Wenn es an Wasser fehlt, so bedecken sich die Wände der Ballons allmählich mit eisähnlichen, glänzenden, schuppigen oder nadelförmigen Krystallen: Bleikammerkrystalle (Nitrosulfonsäure, vergl. S. 248).

Zur Erläuterung der Eigenschaften der Schwefelsäure können folgende Versuche angestellt werden:

1. Zerstörende, verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Holz und organische Stoffe überhaupt. 2. Erhitzung beim Vermischen mit Wasser. 3. Kontraktion eines Gemisches von Schwefelsäure und Wasser. Man miſst die beiden Mischbestandteile in graduirten Cylindern ab und miſst nach erfolgtem Abkühlen das Volumen des Gemisches.

Schwefelwasserstoff, H_2S.

Synonyma: Hydrothionsäure (veraltet); Hydrogène sulfuré (franz.); sulphuretted hydrogen (engl.); Сѣрнистый Водородъ *(sjärnisti wodorod, russ.).*

Molekulargewicht: $H_2S = 33,83$. Specifisches Gewicht (Wasserstoff = 1) 17,1; Dichte (Luft = 1) 1,19; Siedepunkt — 61,8°; Schmelzpunkt — 85°. Prozentische Zusammensetzung: 94,08 Prozent Schwefel, 5,92 Prozent Wasserstoff; volumetrische Zusammensetzung: 100 ccm wiegen 0,1526 g und enthalten 100 ccm Wasserstoffgas und 0,1436 g Schwefel.

Vorkommen.

Der Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur in Gasquellen (Aschersleben, Leopoldshall) sowie in Mineralwässern, die man Schwefelwässer oder Schwefelquellen nennt und von denen die wichtigsten die von Aachen, Eilsen, Nenndorf, Weilbach, Burtscheid in Deutschland, von Bagnères, Barèges, Eaux Bonnes, Abano, Harrowgate in Frankreich, Italien, England und von Tiflis im Kaukasus sind. Schwefelwasserstoff findet sich ferner überall da, wo schwefelhaltige organische Stoffe in Fäulnis übergehen, z. B. in Kloaken. Da das Gas sehr giftig ist, so erklärt es sich hieraus, warum Bergleute in Salzbergwerken und Arbeiter, welche Gruben zu entleeren haben, oft der Gefahr, von dem Gase getötet zu werden, ausgesetzt sind.

Bildung.

Schwefel und Wasserstoff vereinigen sich direkt, wenn man Schwefeldampf und Wasserstoffgas über glühende poröse Substanzen,

wie Bimsstein oder Kieselerde, leitet; aufserdem entsteht Schwefelwasserstoff, wenn man Schwefeldampf und Wasserdampf in gleicher Weise behandelt, und wenn überhaupt Schwefel und Wasserstoff *in statu nascendi* zusammenkommen: so bei der Zersetzung der Schwefelmetalle durch Säuren, und wenn man Wasserstoffgas über erhitzte Schwefelmetalle leitet. Auch bei der Einwirkung der konzentrirten Schwefelsäure auf ein Gemenge von Wasser und Zink oder Aluminium wird Schwefelwasserstoff gebildet.

Darstellung. Die gewöhnlichste Methode, Schwefelwasserstoffgas darzustellen, besteht darin, eine Verbindung des Schwefels mit Eisen, das sogenannte Einfach-Schwefeleisen, durch verdünnte Schwefelsäure zu zersetzen. Der Vorgang wird durch die Formelgleichung:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$$

ausgedrückt; als Produkt der Einwirkung erhalten wir ein Salz der Schwefelsäure: den sogenannten Eisenvitriol und Schwefelwasserstoffgas. Auch durch Behandlung von Schwefeleisen mit Chlorwasserstoffsäure erhält man Schwefelwasserstoffgas, und zwar nach der Formelgleichung:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Schwefeleisen enthält meist etwas metallisches Eisen, welches mit Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, der sich dem Schwefelwasserstoffe beimischt; auch mischt sich dem so erhaltenen Schwefelwasserstoffgase, wenn auch nur in sehr kleiner Menge, eine flüchtige Eisenverbindung bei (Kunz-Krause). Will man vollkommen reines Schwefelwasserstoffgas bereiten, so zersetzt man Schwefelbaryum im Kippschen Apparate (S. 91 und 275) mit reiner Salzsäure.

Eigenschaften. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, durchsichtiges Gas von höchst unangenehmem, stinkendem, jenem fauler Eier ähnlichem Geruche und herbem, widerlichem Geschmacke. Es ist nicht atembar und wirkt auf den tierischen Organismus, schon in geringerer Menge eingeatmet, als Gift. Es ist brennbar und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Wasser. Um Schwefelwasserstoffgas zu entzünden, genügt es, dasselbe mit einer glimmenden Kohle in Berührung zu bringen. Wird die Verbrennung des Gases in einem engen, hohen Cylinder vorgenommen, so setzt sich ein Teil des Schwefels, unter geeigneten Bedingungen auch sämtlicher Schwefel, unverbrannt an den Wandungen des Cylinders ab. Der Schwefelwasserstoff ist eine sogenannte Sulfosäure, d. h. eine Schwefelverbindung, welche mit gewissen andern Schwefelverbindungen einiger Metalle salzartige Verbindungen eingeht (siehe Sulfosalze); er rötet feuchtes Lackmuspapier. Wenn das Gas einem Drucke von 15 bis 16 Atmosphären ausgesetzt wird, so verdichtet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer farblosen, sehr beweglichen, leichten Flüssigkeit von 0,9 Volumgewicht, welche bei einer Kälte von — 85° krystallinisch erstarrt, explosiv ist und bei Aufhebung des Druckes wieder Gasgestalt annimmt.

Schwefelwasserstoffwasser. In Wasser ist es löslich, und zwar nimmt ersteres je nach der Temperatur 2 bis 3 Volumina des Gases auf. Die Lösung des Schwefel-

wasserstoffgases in Wasser: das Schwefelwasserstoffwasser, besitzt den Geruch und Geschmack des Gases. Durch Einwirkung der atmosphärischen Luft wird es milchig, indem der Sauerstoff derselben sich mit dem Wasserstoffe zu Wasser vereinigt, und Schwefel in sehr fein verteiltem Zustande abgeschieden wird. Aus diesem Grunde mufs man Schwefelwasserstoffwasser, um es unzersetzt zu erhalten, in sehr gut verschlossenen, völlig gefüllten Flaschen vor Licht geschützt aufbewahren. Durch Kochen kann man den ganzen Gasgehalt aus dem Schwefelwasserstoffwasser austreiben.

Zersetzungen des Schwefelwasserstoffs.

Der Schwefelwasserstoff ist eine leicht zersetzbare Verbindung. Durch Glühhitze wird er teilweise in Wasser und Schwefel zersetzt. Chlor, Brom und Jod zersetzen ihn ebenfalls in sich abscheidenden Schwefel und in Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff. Sind Chlor, Brom und Jod im Überschusse vorhanden, so verbinden sich diese mit dem abgeschiedenen Schwefel. Mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, zersetzt sich das Gas unter Explosion, Abscheidung von Schwefel und Entweichen von salpetriger Säure. Auch durch Schwefeldioxyd wird es zersetzt, und zwar in sehr bemerkenswerter Weise, indem sich aus beiden Verbindungen der Schwefel abscheidet und Wasser entsteht: $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$. Dadurch wird Schwefeldioxyd zu einem sehr wirksamen Reinigungsmittel für durch Schwefelwasserstoff verdorbene Luft. Es genügt, in einem solchen Raume etwas Schwefel zu verbrennen.

Überläfst man ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas und Luft in einer grofsen Flasche, in Berührung mit etwas Baumwolle oder einem sonstigen porösen Körper, längere Zeit sich selbst, und zwar bei einer Temperatur von etwa $+40^0$ bis 50^0, so bildet sich Schwefelsäure. Diese Thatsache erklärt das Auftreten von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen an den Orten, wo sich in der Natur Schwefelwasserstoff entwickelt.

Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Metallen und Metalloxyden.

Viele Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas ebenfalls, indem sie sich mit dem Schwefel desselben zu Schwefelmetallen vereinigen und den Wasserstoff in Freiheit setzen. Ist M ein beliebiges einwertiges Metall, so ist: $2M + H_2S = M_2S + H_2$. Silber, Blei und Kupfer werden in schwefelwasserstoffhaltiger Luft geschwärzt; sie laufen an, weil sie sich oberflächlich mit einer Schicht von Schwefelmetall überziehen.

Dieselbe Zersetzung erleiden auch die Auflösungen gewisser Metalloxyde, wenn sie mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelwasserstoffwasser zusammengebracht werden. Der Sauerstoff der Metalloxyde verbindet sich mit dem Wasserstoffe des Wasserstoffsulfides zu Wasser, während der Schwefel des letzteren sich mit den Metallen zu Schwefelmetallen vereinigt. Nennen wir M ein beliebiges einwertiges Metall, so erfolgt die Zersetzung nach folgender Formelgleichung:

$$M_2O + H_2S = M_2S + H_2O.$$

Praktische Anwendung davon.

Da viele der durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Metalloxyde gebildeten Schwefelmetalle in Wasser und auch in Säuren unauflöslich sind, so fallen sie sogleich in Gestalt von Niederschlägen aus den wässerigen und sauren Lösungen heraus, und da diese Niederschläge oft sehr charakteristisch gefärbt sind, so findet ebensowohl das Schwefelwasserstoffgas, als auch die Auflösung desselben in Wasser: das Schwefelwasserstoffwasser, in der analytischen Chemie eine ausgedehnte Anwendung zur Erkennung, sowie zur Scheidung der Metalloxyde. So wird Antimon dadurch orangerot, Blei schwarz, Zink weifs, Arsen gelb aus den Auflösungen niedergeschlagen. So kann man in einer Auflösung die geringsten vorhandenen Spuren von Bleioxyd durch die braune oder schwarze Färbung erkennen, welche die Lösung annimmt, wenn sie mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelwasserstoffgas versetzt wird, während umgekehrt mit Bleilösung getränkte Papierstreifen ein empfindliches Reagens auf Schwefelwasserstoff sind. Enthält die Luft, ein Gasgemenge oder eine Flüssigkeit, nur ein Minimum dieses Gases, so werden hineingebrachte Streifen solchen Papieres sogleich geschwärzt oder gebräunt.

Wasserstoffpersulfid.

Säuert man Lösungen von Alkalipolysulfiden mit Salzsäure an, so fällt ein schweres gelbes Öl nieder, welches beim Aufbewahren freiwillig in Schwefelwasserstoff und Schwefel zerfällt und daher zur Darstellung flüssigen Schwefelwasserstoffs Verwendung finden kann. Auch bei der technischen Darstellung des Schwefels aus Leblancsodarückständen treten beim Ansäuern der Schwefellaugen mit Salzsäure mitunter solche gelben Öle auf, welche erst allmählich in festen Schwefel übergehen, der dann die Tropfenform noch beibehält. Die Zusammensetzung dieser Öle ist nicht mit Sicherheit bekannt; da sie imstande sind, freien Schwefel aufzulösen, bietet bei ihrer grofsen Zersetzlichkeit die Reindarstellung erhebliche Schwierigkeiten. Es ist jedoch wahrscheinlich, dafs verschiedene Wasserstoffpolysulfide existiren; sie riechen stechend, wirken reizend auf die Schleimhaut des Auges und besitzen stark reduzirende Eigenschaften. Die schwefelreichste dieser Verbindungen, H_2S_5, dürfte als eine Perthioschwefelsäure H_2SS_4 aufzufassen sein.

Giftigkeit des Schwefelwasserstoffs.

Schwefelwasserstoff ist in ganz aufserordentlich hohem Grade giftig, und zwar gleichen die Wirkungen beim Einatmen des unverdünnten Gases den Erscheinungen des Blausäuretodes in ihrer Plötzlichkeit. Pflanzen sind nicht so empfindlich gegen Schwefelwasserstoff wie Menschen und Tiere, leiden aber auch unter dauernder Einwirkung selbst sehr verdünnten Schwefelwasserstoffs erheblich. Besonders verderblich ist der Schwefelwasserstoff selbst in gröfster Verdünnung den Pflanzen dann, wenn sie mit eisenhaltiger Flugasche bestreut sind, wobei sich dann auf den Blättern Schwefeleisen und Eisenvitriol bildet, der ätzend wirkt.

Chemische Technik und Experimente.

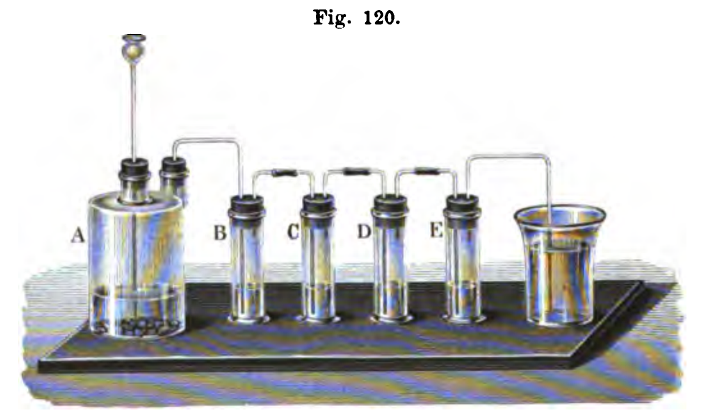
Zur bequemen Darstellung des Schwefelwasserstoffgases bedient man sich des Kippschen Apparates (vergl. S. 91), für gröfsere Mengen aber zweckmäfsig bleierner Entwickler (Cl. Winkler).

Die wichtigeren Eigenschaften des Schwefelwasserstoffgases können durch folgende Versuche erläutert werden:

Experimente mit Schwefelwasserstoff.

1. Das Gas reagirt sauer, d. h. rötet befeuchtetes Lackmuspapier. 2. Es brennt unter Absatz von Schwefel. Man füllt einen ziemlich engen hohen Cylinder mit dem Gase und nähert demselben einen brennenden Span. 3. Es tötet Tiere. Man bringt einen Vogel in einen mit Schwefelwasserstoffgas gefüllten Cylinder. 4. Es zersetzt das Blut unter Mifsfärbung desselben. Man hängt eine mit Blut gefüllte Darmschlinge in einen Raum, in welchen Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Der Darm, durch welchen ursprünglich das Blut rötlich durchschimmert, nimmt allmählich eine schmutziggrüne Mifsfärbung an, und das Blut zeigt sich in einen graugrünen Brei verwandelt. 5. Es wird von rauchender Salpetersäure unter Explosion und Schwefelabsatz zersetzt. Um diesen Versuch anzustellen, bringt man in eine mit reinem (aus Schwefelantimon und Salzsäure bereiteten) Schwefelwasserstoffgase gefüllte, etwa 1 Liter fassende Flasche rasch etwas rauchende Salpetersäure und setzt sogleich wieder den Stopfen, jedoch nicht luftdicht, auf. Es erfolgt alsbald eine schwache Explosion unter Lichterscheinung, der

Fig. 120.



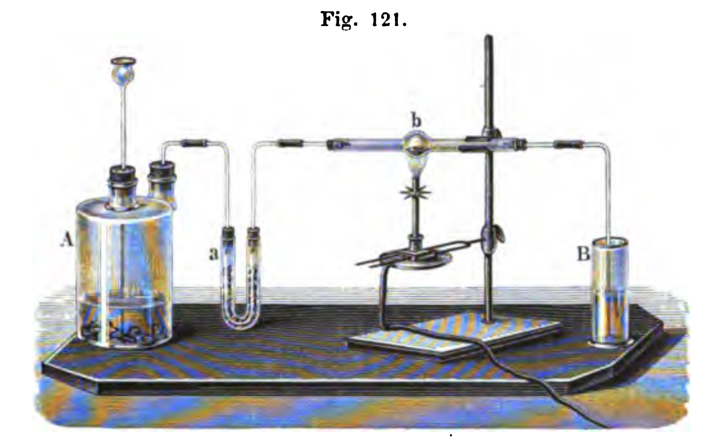
Bildung farbiger Schwefelmetalle.

Stopfen wird in die Höhe geworfen und es füllt sich die Flasche mit roten Dämpfen, während sich die Wandungen derselben mit gelbem Schwefel überzogen finden. Das Experiment ist gefahrlos, wenn man die Flasche nicht gröfser wie oben angegeben wählt und den Stopfen nicht luftdicht aufsetzt. 6. Um die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Metalle zu zeigen, genügt es, einen Silberblechstreifen in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte Flasche zu bringen. 7. Die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Lösungen von Metalloxyden läfst sich durch das in Figur 120 abgebildete Experiment veranschaulichen. Man leitet das (z. B. aus der Flasche *A* entwickelte) Schwefelwasserstoffgas durch die mit einander mittels Leitungsröhren verbundenen Cylinder *B*, *C*, *D* und *E*. *B* enthält eine Lösung von Bleizucker, *C* eine Lösung von Antimonoxyd (Brechweinstein), *D* eine salzsaure Lösung von arseniger Säure und *E* eine neutrale Lösung von Zinkacetat oder Zinkvitriol. In *B* entsteht ein schwarzer, in *C* ein orangeroter, in *D* ein gelber, in *E* ein weifser Niederschlag, indem sich in *B* Schwefelblei, in *C* Schwefelantimon, in *D* Schwefelarsen und in *E* Schwefelzink bildet. 8. Um die Empfindlichkeit der Bleilösungen gegen Schwefelwasserstoff zu zeigen, hält man einen mit Bleiacetatlösung getränkten Papier-

streifen in einiger Entfernung über die Mündung einer Schwefelwasserstoffgas enthaltenden Flasche. Er wird sogleich geschwärzt.

Um die Bildung des Schwefelwasserstoffs durch Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelmetalle zu zeigen, leitet man (Figur 121) aus *A* ent-

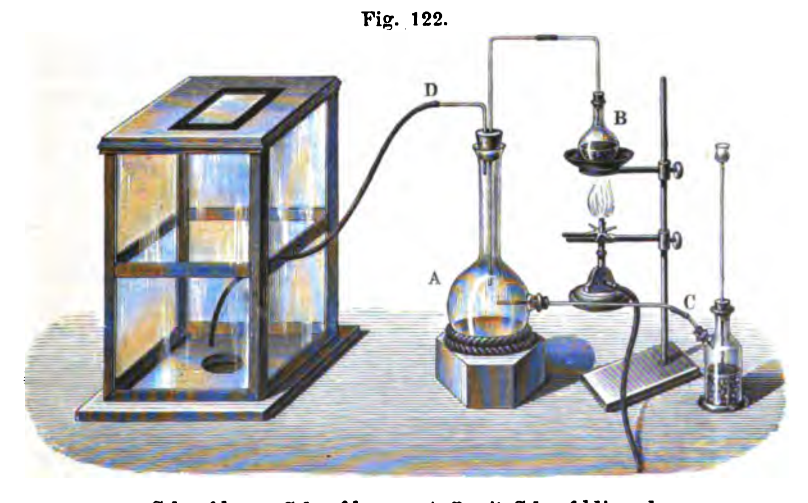
Fig. 121.



Schwefelwasserstoff aus Schwefelantimon mit Wasserstoff.

wickeltes und in *a* getrocknetes Wasserstoffgas durch die Kugelröhre *b*, in welcher sich etwas Schwefelantimon befindet. Die Kugelröhre ist mit einer Leitungsröhre verbunden, welche das Gas in den Cylinder *B* führt, der eine Bleilösung enthält. So lange das Schwefelantimon in der Kugelröhre nicht

Fig. 122.



Schwefel aus Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxyd.

erwärmt wird, erleidet die Bleilösung durch das eintretende Gas keine Veränderung. Erhitzt man aber die Kugelröhre, so bildet sich Schwefelwasserstoff, metallisches Antimon scheidet sich in der Kugelröhre ab, und die Bleilösung wird schwarz gefärbt.

Die Wechselzersetzung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff zeigt folgender Versuch:

Man leitet in den Ballon *A* (Fig. 122, a. v. S.) zuerst Schwefelwasserstoffgas, welches man aus dem Apparate *C* in mäſsigem Strome durch die seitliche Tubulatur in den Ballon treten läſst, sodann aus Quecksilber und Schwefelsäure in *B* entwickeltes Schwefeldioxydgas; die überschüssigen Gase leitet man durch die Ableitungsröhre *D* in einen Abzugskanal. Sehr bald beginnt die Reaktion, und in kurzer Zeit ist die innere Wandung des Ballons mit dichtem, intensiv gelbem Schwefel überkleidet.

Darstellung des Wasserstoffpersulfids.

Um Wasserstoffpersulfid darzustellen, kocht man 1 Teil Kalk und 1 Teil Schwefel mit 16 Teilen Wasser und gieſst die filtrirte Lösung auf einmal in die Hälfte ihres Volumens eines Gemisches aus 2 Teilen rauchender Salzsäure und 1 Teil Wasser; nach einer andern Vorschrift schmilzt man 2 Teile kohlensaures Kalium und 1 Teil Schwefel zusammen, löst die erhaltene Schwefelleber in Wasser, kocht die Lösung mit Schwefel, filtrirt und gieſst das Filtrat in dünnem Strahle in ein lauwarmes Gemisch von gleichen Teilen Salzsäure und Wasser. — Die milchige Flüssigkeit schüttet man in einen groſsen verkorkten Trichter, in dessen Schnabel sich das Wasserstoffpersulfid ansammelt. Man lüftet hierauf vorsichtig den Kork und läſst dasselbe abflieſsen.

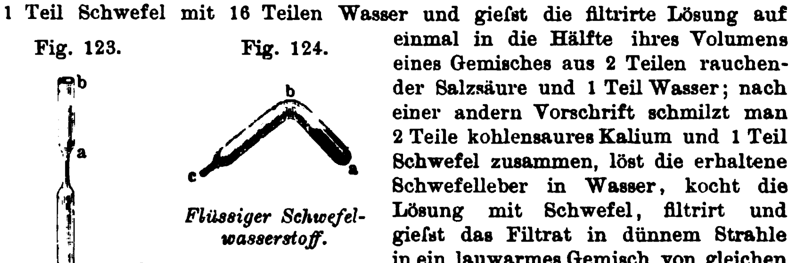


Fig. 123. Fig. 124. *Flüssiger Schwefelwasserstoff.*

Darstellung von flüssigem Schwefelwasserstoff aus Wasserstoffpersulfid.

Will man mittels des Wasserstoffpersulfids flüssigen Schwefelwasserstoff darstellen, so läſst man ersteren aus dem trichterförmigen Ende *ab* auf den Boden eines starken Glasrohres *bc* flieſsen, welches in der Figur 123 versinnlichten Weise vor der Lampe ausgezogen ist. Man schmilzt hierauf bei *a* ab und überläſst das Ganze mehrere Wochen sich selbst. Allmählich setzt sich Schwefel in durchsichtigen Krystallen ab und es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, welches durch seinen eigenen Druck zusammengepreſst und flüssig wird. Um es vom abgesetzten Schwefel zu trennen, taucht man den Schenkel *bc* (Figur 124) in eine Kältemischung, wodurch das liquide Wasserstoffsulfid überdestillirt und sich in *c* sammelt. Bricht man nun die Spitze der Röhre bei *c* ab, so wird es unter Explosion wieder gasförmig.

Erkennung und Bestimmung des Schwefels und der Schwefelverbindungen.

Schwefelsäure und ihre Salze erkennt man daran, daſs aus ihren Lösungen auf Zusatz von Baryumsalzen das in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren unlösliche Baryumsulfat ausfällt, welches geglüht und gewogen werden kann. Beim Schmelzen im Silbertiegel mit reinem Ätznatron und Salpeter gehen sämtliche Verbindungen des Schwefels in Sulfate über und können dann ebenso erkannt und bestimmt werden, wie die Schwefelsäure. Schweflige Säure erkennt man an der Wirkung auf Chlorsäure bei Gegenwart von Indigolösung (vergl. unten bei Chlor), und bestimmt sie durch Eingieſsen in überschüssige Jodlösung und Zurücktitriren des restirenden Jods mit Thiosulfat.

Methylenblaureaktion.

Schwefelwasserstoff erkennt man in kleinsten Mengen durch die Bildung von Methylenblau beim Zusammenbringen mit einer Spur p-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid in verdünnt salzsaurer Lösung (Prüfung von Trinkwasser auf Schwefelwasserstoff). Zu seiner Bestimmung destil-

lirt man ihn nach dem Ansäuern ab, fängt ihn in Wasserstoffsuperoxyd auf und ermittelt die Menge der hier gebildeten Schwefelsäure.

Verbindungen des Schwefels mit Stickstoff.

Stickstofftetrasulfid.

Einen Schwefelstickstoff oder ein Nitrid des Schwefels der Formel N_4S_4 erhält man durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Schwefeldichlorid (siehe bei Chlor) in 12prozentiger Benzollösung; der dicke Niederschlag wird getrocknet, mit Wasser ausgewaschen und aus Tetrachlorkohlenstoff oder aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Das Stickstofftetrasulfid krystallisirt in orangeroten Nadeln, schmilzt bei 178° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Da es auch durch Stofs sehr leicht explodirt, bewahrt man es am besten in Pappschachteln auf. Das Molekulargewicht $N_4S_4 = 183{,}04$ wird sowohl durch Gefrierpunktserniedrigung als auch durch die Siedepunktserhöhung der Lösungen erhärtet. In chemischer Hinsicht hat dieser Schwefelstickstoff einige Ähnlichkeit mit den Diazoverbindungen.

Stickstoffpentasulfid.

Bei der Zersetzung des Stickstofftetrasulfids bildet sich Stickstoffpentasulfid, $N_2S_5 = 187{,}1$, ein überaus schwefelreicher Körper (85,11 Prozent S). Zur Darstellung des Pentasulfids erhitzt man Stickstofftetrasulfid, in Schwefelkohlenstoff gelöst, im geschlossenen Rohre auf 100° und trennt das beim Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende rote Öl von dem abgeschiedenen Schwefel durch Aufnehmen mit Äther. Das Stickstoffpentasulfid bildet eine tiefrote, in dünnen Schichten durchsichtige Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,901 bei 18°, benetzt Glas nicht, ist ziemlich leicht beweglich und ist nur unter teilweiser Zersetzung flüchtig. Die in der Kältemischung entstehenden jodähnlichen Krystalle schmelzen bei + 10° bis + 11°. Der Geruch erinnert an den des Jods, ist jedoch mehr süfslich; es greift die Schleimhäute ziemlich stark an; auf die Zunge gebracht, löst es anfangs keine Geschmacksempfindung aus, doch stellt sich bald heftiges Brennen ein. Der Körper ist in Wasser unlöslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln aber löslich; Schwefelkohlenstoff nimmt je nach der Temperatur 8 bis 12 Prozent, Äther 2 bis 3 Prozent auf. In reinem Zustande ist der Körper leicht zersetzlich (in Schwefel und N_4S_4), in Lösung kann er aber, vor Licht geschützt, Monate lang unversehrt aufbewahrt werden. Versetzt man die alkoholische Lösung mit sehr wenig alkoholischem Kali oder Natron, so färbt die Flüssigkeit sich augenblicklich intensiv violettrot, indem sich ein unbeständiges Alkalisulfonitrat bildet.

Sulfonsäuren des Ammoniaks.

Werden die Wasserstoffatome des Ammoniaks der Reihe nach durch den Schwefelsäurerest $-SO_3H$ ersetzt, so erhalten wir die Amidosulfonsäure, die Imidosulfonsäure und die Nitrilsulfonsäure:

$$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \longrightarrow N\begin{cases}SO_3H\\H\\H\end{cases} \longrightarrow N\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\\H\end{cases} \longrightarrow N\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\\SO_3H\end{cases}$$

Ammoniak — Amidosulfonsäure — Imidosulfonsäure — Nitrilsulfonsäure.

Die Amidosulfonsäure entsteht aus Schwefeltrioxyd durch Addition von Ammoniakgas, läfst sich aber viel bequemer erhalten, wenn man eine konzentrirte Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit Schwefeldioxyd sättigt, wobei direkt freie Amidosulfonsäure auskrystallisirt. Sie bildet farblose, rhombische, in Wasser schwer lösliche Prismen. Die beiden andern genannten Säuren sind im freien Zustande sehr unbeständig, da sie mit Wasser in Amidosulfonsäure und Schwefelsäure zerfallen. Die Imidosulfonsäure entsteht als Ammoniaksalz, wenn man Ammoniakgas mit Chlorsulfonsäure $Cl-SO_3H$ sulfurirt; die Nitrilsulfonsäure ist das Endprodukt der Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrige Säure.

Oxysulfonsäuren des Stickstoffs.

Denken wir uns nämlich die salpetrige Säure in ihrer wasserhaltigen Form als Trihydroxylverbindung des dreiwertigen Stickstoffs, so kann sie offenbar mit drei Molekülen schwefliger Säure, $H-SO_3H$, unter Wasserabspaltung so reagiren, dafs Schwefel mit Stickstoff in direkte Bindung tritt. Das Endprodukt dieser Reaktion ist die Trisulfonsäure des Stickstoffs, welche eben als Nitrilsulfonsäure bezeichnet wird. Als Zwischenprodukte treten **Oxysulfonsäuren** des Stickstoffs auf:

$N\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$	$N\begin{cases}SO_3H\\OH\\OH\end{cases}$	$N\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\\OH\end{cases}$	$N\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\\SO_3H\end{cases}$
Salpetrige Säure	Dihydroxylamin-sulfonsäure	Hydroxylamin-disulfonsäure	Nitrilsulfonsäure.

Die Hydroxylamindisulfonsäure geht durch Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren zuerst in Hydroxylaminmonosulfosäure, dann in Hydroxylamin (S. 207) über:

$$N(OH)(SO_3H)_2 + H_2O = NH(OH)SO_3H + H_2SO_4,$$
$$NH(OH)SO_3H + H_2O = NH_2(OH) + H_2SO_4.$$

Diese Reaktionen benutzt man zur Darstellung von Hydroxylaminsulfat (vergl. bei Alkalien). Man läfst eine konzentrirte Natriumnitritlösung auf Natriumdisulfit einwirken und zersetzt die entstandenen hydroxylaminsulfonsauren Salze durch Erhitzen mit Wasser auf 130° in geschlossenen Gefäfsen (Autoklaven). Auch noch sauerstoffreichere Sulfonsäuren des Stickstoffs, Nitrososulfonsäuren und Nitrosulfonsäuren sind bekannt (vergl. S. 248).

Amide der Schwefelsäure.

Die Amidosulfonsäure H_2N-SO_3H läfst sich auch auffassen als eine Schwefelsäure, in welcher eines der beiden Hydroxyle durch **Amid**, den einwertigen Rest $-NH_2$, ersetzt ist. Ersetzt man beide Hydroxyle der Schwefelsäure durch Amid, so erhält man das **Sulfamid** $SO_2(NH_2)_2$. Sulfamid bildet grofse, farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle, schmilzt bei 81°, besitzt schwach saure Eigenschaften und wird durch Alkalien in Salze der Amidosulfonsäure umgewandelt, indem sich Ammoniak abspaltet. Ersetzt man beide Hydroxyle der Schwefelsäure durch **ein Imid** $=NH$, so erhält man das **Sulfimid** $SO_2=NH$, welches durch seine in Wasser schwer lösliche, in langen Nadeln krystallisirende Silberverbindung SO_2NAg ausgezeichnet ist. Sulfamid und Sulfimid bilden sich beide neben einander, wenn Ammoniak auf das Chlorid der Schwefelsäure (Sulfurylchlorid) einwirkt.

Selen.

Zeichen Se. Atomgewicht 78,58. Specifisches Gewicht 4,8. Schmelzpunkt 217°, Siedepunkt 680°.

Vorkommen.

Das Selen (vom griechischen *σελήνη*, *selene*, der Mond) kommt zwar recht verbreitet, aber doch nirgends in reichlichen Mengen vor; es gehört daher zu den selteneren Elementen. Es findet sich vorzüg-

lich in Verbindung mit einigen Metallen, besonders mit Blei als Selenblei; mit Kupfer und Silber als Eukairit und Berzelianit; im Crookesit mit Thallium; ferner in sehr geringer Menge im Schwefel der liparischen Insel Volcano und in gewissen Schwefelkiesen, woher sich auch das gelegentliche Vorkommen des Selens in der Schwefelsäure erklärt; Berzelius entdeckte es 1817 in einem Gripsholmer Kammerschlamm.

Darstellung.

Zur Darstellung des Selens geht man meist von dem in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken sich absetzenden Schlamme aus. Enthalten nämlich die zur Fabrikation von Schwefelsäure verwendeten Kiese Selen, so sammelt sich dieses in dem Kammerschlamme an. Man wäscht solchen Schlamm aus und behandelt ihn auf dem Wasserbade mit konzentrirter Cyankaliumlösung, bis er seine rötliche Farbe verloren hat. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Salzsäure das Selen in kirschroten Flocken. Zur Reinigung oxydirt man es mit Salpetersäure, sublimirt das beim Verdampfen hinterbleibende Selendioxyd und reduzirt es durch wässerige schweflige Säure. Man filtrirt das flockige rote Selen ab und erhitzt es einige Zeit auf 100°, wobei es plötzlich unter spontaner Erhitzung (die Temperatur steigt bei nicht zu kleinen Mengen bis zum Schmelzen) in bläulichgraues, krystallinisches Selen übergeht.

Eigenschaften.

Das Selen kommt, wie der Schwefel, in verschiedenen Modifikationen vor, welche sich in ihrem Aussehen und in ihren physikalischen Eigenschaften von einander unterscheiden. Das bläulichgraue, krystallinische Selen, dessen Darstellung wir oben beschrieben haben, hat eine grobkörnig-krystallinische Struktur und gleicht im Aussehen einem Halbmetalle. Es krystallisirt hexagonal rhomboëdrisch und leitet die Elektricität, und zwar im Lichte aufserordentlich viel besser, als im Dunkeln. Bringt man ein in einen Stromkreis eingeschaltetes Stück Selen in das direkte Sonnenlicht, so vergröfsert sich sein Leitungsvermögen sofort auf das Zehnfache; beim Aufhören der Belichtung wird der Widerstand sehr rasch wieder der ursprüngliche. Das specifische Gewicht dieses Selens, welches man wegen seiner (wenngleich bedingten) Leitfähigkeit und wegen seiner Unlöslichkeit in den für Schwefel und andere Metalloide üblichen Lösungsmitteln als „metallisches Selen“ bezeichnet, ist 4,8, sein Schmelzpunkt 217°. Bei 680° siedet das Selen und bildet einen dunkelgelben Dampf, welcher in der Nähe des Siedepunktes sehr schwer ist, beim weiteren Erhitzen sich stark ausdehnt und von 900 bis 1800° der Formel Se_2 entspricht. Dieser Dampf enthält also je zwei, bei niederer Temperatur sogar noch mehr Selenatome zu einem gröfseren Moleküle vereinigt; beim raschen Abkühlen geht er denn auch nicht in „metallisches Selen“ über, sondern bildet eine amorphe Modifikation von niedrigerem, specifischem Gewichte, welche, ebenso wie die roten Selenflocken, in Schwefelkohlenstoff löslich ist, und sich daraus in kleinen dunkelroten Krystallen abscheidet, die mit monoklinem Schwefel isomorph sind und ein specifisches Gewicht 4,5 zeigen. Das amorphe und das monokline Selen leiten den elektrischen Strom nicht.

Verbindungen des Selens mit Sauerstoff und Wasserstoff.

In seinen Verbindungen zeigt das Selen ebenso wie im freien Zustande eine aufserordentliche Ähnlichkeit mit dem Schwefel: man kennt das dem Schwefeldioxyd entsprechende Selendioxyd SeO_2, die der schwefligen Säure entsprechende selenige Säure H_2SeO_3, die der Schwefelsäure analoge Selensäure H_2SeO_4 und den dem Schwefelwasserstoff äufserst ähnlichen Selenwasserstoff H_2Se. Alle diese Verbindungen haben mit den entsprechenden Schwefelverbindungen so aufserordentlich viel Gemeinsames, dafs wir im Folgenden nur ganz kurz diejenigen Eigenschaften hervorzuheben brauchen, durch die sie sich von den Schwefelverbindungen unterscheiden.

Selendioxyd.

Das Selendioxyd, $SeO_2 = 110,38$, enthält 71,20 Prozent Selen und 28,80 Prozent Sauerstoff; man gewinnt es durch Verbrennen von Selen im Sauerstoffgase oder durch Oxydation von Selen mit Salpetersäure. Leitet man Sauerstoff, der durch ein gut wirkendes Trockenmittel, z. B. durch ein mit Bimsstein und Schwefelsäure gefülltes U-Rohr von Wasserdampf befreit ist, über erhitztes Selen, so entzündet sich dieses schnell und verbrennt mit blaugrüner Flamme. Das Selendioxyd ist nicht, wie das Schwefeldioxyd, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, sondern bildet weifse, glänzende, vierseitige Nadeln, welche sich bei unserem Versuche in den kälteren Teilen des Rohres absetzen. Bei etwa 300° verflüchtigt sich das Selendioxyd, ohne vorher zu schmelzen, und bildet einen grüngelben Dampf.

Selenige Säure.

Das Selendioxyd verhält sich gegen Wasser ganz anders als das Schwefeldioxyd. Während dieses unter Addition von Wasserstoff und Hydroxyl in eine Verbindung des sechswertigen Schwefels übergeht, bleibt das Selen unter gleichen Umständen vierwertig:

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} {\gg} S {\lessgtr} \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} \qquad\qquad O{=}Se{<}\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Schwefligе Säure — Selenige Säure.

Entsprechend dieser verschiedenen Konstitution ist auch das Verhalten der selenigen Säure ein anderes, wie das der schwefligen Säure. Sie ist viel beständiger als diese und läfst sich in grofsen, salpeterähnlichen Krystallen erhalten, welche stark sauer schmecken und erst beim Erhitzen in Wasser und Dioxyd zerfallen. Entsprechend ihrer Formel $H_2SeO_3 = 128,18$ enthält die selenige Säure 61,31 Prozent Selen, 37,13 Prozent Sauerstoff und 1,56 Prozent Wasserstoff. Die selenige Säure ist schwerer oxydirbar und leichter reduzirbar als die schweflige Säure; während wässerige, schweflige Säure sich an der Luft oxydirt, reduzirt sich unter gleichen Verhältnissen wässerige selenige Säure unter Trübung und Abscheidung von rotem Selen. Diese Reduktion wird durch Staubteilchen eingeleitet und durch das Sonnenlicht begünstigt.

Selensäure.

Durch sehr energische Oxydationsmittel wird Selen oder Selendioxyd zu Selensäure oxydirt. Man stellt diese dar durch Behand-

lung von in Wasser verteiltem, selenigsaurem Silber mit Brom. Die Selensäure, $H_2SeO_4 = 144{,}08$, enthält 54,54 Prozent Selen, 44,07 Prozent Sauerstoff und 1,39 Prozent Wasserstoff. Sie gleicht der Schwefelsäure aufserordentlich, unterscheidet sich aber von ihr durch das höhere specifische Gewicht 2,7.

Selenwasserstoff. Erhitztes Selen verbindet sich direkt mit Wasserstoffgas zu Selenwasserstoffgas H_2Se. Auch durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Seleneisen kann man Schwefelwasserstoffgas darstellen, welches auf die Schleimhäute der Nase und der Augen noch heftiger einwirkt, als Schwefelwasserstoff, und diesen an Giftigkeit noch zu übertreffen scheint. Der Siedepunkt des Selenwasserstoffs liegt bei — 41°, der Schmelzpunkt bei — 68°. In Wasser ist das Gas noch leichter löslich, als Schwefelwasserstoff; das Selenwasserstoffwasser rötet blaues Lackmuspapier, läfst an der Luft rotes Selen fallen und giebt mit Metallsalzen gefärbte Niederschläge.

Selensulfid. Schwefelwasserstoff fällt aus wässerigen Lösungen von seleniger Säure Selendisulfid SeS_2 in citronengelben Krystallflittern, Selenwasserstoff aus wässeriger schwefliger Säure gelbes Schwefeldiselenid SSe_2.

Erkennung und Bestimmung. Man erkennt die Selenverbindungen an dem eigentümlichen Rettiggeruche, welchen sie beim Erhitzen entwickeln, und an der Leichtigkeit, mit der ihre Lösungen unter reduzirenden Einflüssen, z. B. mit wässeriger, schwefliger Säure, sehr voluminöses, rotes, amorphes Selen fallen lassen, welches beim Kochen der Lösung aufserordentlich zusammenschwindet, dicht und schwarz wird, sich in konzentrirter, rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe auflöst und beim Verdünnen mit Wasser aus dieser Lösung wieder ausfällt.

IV. Gruppe:

Halogene.

Chlor.

Synonyma: Dephlogistisirte Salzsäure; oxydirte Salzsäure; Muriumoxyd; Chlore (franz.); Chlorine (engl.); Хлоръ *(chlor, russ.).*

Zeichen Cl. Atomgewicht $Cl = 35{,}18$. Molekulargewicht $Cl_2 = 70{,}36$; bei Weifsglut niedriger. Siedepunkt — 33,6°; Schmelzpunkt — 102°. Specifisches Gewicht des flüssigen Chlors (bei 0°) 1,47. Gasdichte (Luft = 1) 2,49. Absolutes Gewicht des Chlorgases: 100 ccm wiegen unter Normalbedingungen 0,322 g. Meist einwertig, fünfwertig oder siebenwertig.

Vorkommen. Chlor kommt nur in gebundenem Zustande in der Natur vor; an Silber, Blei, Kupfer, Magnesium und Kalium, sowie namentlich an Natrium gebunden im Hornsilber, Hornblei, Atacamit, Carnallit, Sylvin und Steinsalz. Kleinere Mengen von Chlor sind im Apatit und manchen andern verbreiteten Gesteinen enthalten. Infolge der Leichtlöslichkeit der meisten Chloride wird das Chlor der verwitternden Gesteine durch die atmosphärischen Niederschläge ständig dem Grundwasser und schliefslich dem Meere zugeführt. Chlor ist daher in allen Solen

und Salzwässern in reichlicher Menge in gebundenem Zustande vorhanden, bildet auch einen wesentlichen Bestandteil des Oceans, in dessen Zusammensetzung es mit mehr als 2 Prozent eingeht (S. 52). Im Meerwasser ist das Chlor gröfstenteils an Natrium gebunden, in den noch viel chlorreicheren Seen der Salzsteppen auch an Magnesium, Calcium, Kalium. Meeresluft enthält nach Gautier im Kubikmeter 22 mg Chlornatrium.

Bildung. Chlor bildet sich bei der elektrolytischen Zerlegung wässeriger Salzsäure:

$$2\,HCl = H_2 + Cl_2;$$

während der Wasserstoff stromabwärts zur Kathode geht (S. 106), wandern die Chloratome dem elektrischen Strome entgegen zur Anode, wo sie sich zu Chlorgas polymerisiren. Ebenso liefern sämtliche Chloride bei der elektrolytischen Zersetzung Chlorgas, welches sich an der Anode entwickelt. Ferner bildet sich Chlor bei der Oxydation der Salzsäure und bei der Reduktion der Chlorsäure und der unterchlorigen Säure.

Darstellung. Die Darstellung des Chlorgases im Grofsen hat in den letzten 10 Jahren eine vollkommen andere Gestalt angenommen. Früher ging man von der Salzsäure aus, welche bei dem älteren Verfahren der Sodafabrikation nach Leblanc (siehe bei Natrium) als zunächst nutzloses Nebenprodukt gewonnen wurde und oxydirte sie mit Braunstein (Mangansuperoxyd), wobei, wie aus der Gleichung

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$$

ersichtlich ist, nur die Hälfte des Chlors der Salzsäure nutzbar gemacht wurde. Jetzt wird das Chlorgas im Grofsen fast nur noch elektrolytisch gewonnen, und zwar hauptsächlich durch Elektrolyse von Chlorkalium in wässeriger Lösung, wobei an der Kathode Kalilauge und Wasserstoff gewonnen wird:

$$2\,KCl + 2\,H_2O = 2\,KOH + H_2 + Cl_2.$$

Aufserdem tritt das Chlor bei der elektrolytischen Darstellung des Zinks aus Chlorzink, des Magnesiums aus Carnallit und des Natriums aus (künstlich verunreinigtem) Chlornatrium als nutzbares Nebenprodukt auf:

$$ZnCl_2 = Zn + Cl_2,$$
$$KMgCl_3 = KCl + Mg + Cl_2,$$
$$2\,NaCl = 2\,Na + Cl_2.$$

Im Laboratorium stellt man Chlorgas zweckmäfsig durch die Umsetzung von Chlorkalk mit Salzsäure her:

$$HClO + HCl = H_2O + Cl_2.$$

Diese Methode ist besonders bequem, weil die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur verläuft und im Kipp'schen Apparate (S. 91) sehr leicht regulirbar ist. Auch die Oxydation von konzentrirter Salzsäure mit Kalium- oder Natriumdichromat liefert einen gleichmäfsigen Strom von Chlorgas; indessen ist hier gelindes Erwärmen der Mischung erforderlich.

Wie sich die technische Darstellung des Chlors in Zukunft gestalten wird, läfst sich noch nicht übersehen. Man hat zahlreiche Versuche angestellt, um Salzsäuregas durch den Sauerstoff der Luft in Chlor überzuführen:

$$4\,HCl + O_2 = 2\,Cl_2 + 2\,H_2O,$$

wobei man als Sauerstoffüberträger, ähnlich wie beim Bleikammerprozefs (S. 248), Salpetersäure oder auch erhitzte poröse Steine anwandte, welche zweckmäfsig mit Kupfervitriol getränkt waren (Deaconprozefs). Andere Verfahren gehen von den beim Ammoniaksodaprozefs (vergl. bei Natrium) auftretenden, bislang unverwertbaren Chloridlaugen aus, oder von der im wesentlichen aus einer konzentrirten Chlormagnesiumlösung bestehenden Endlauge der Karnallit verarbeitenden Chlorkaliumfabriken (vergl. bei Kalium); Chlormagnesium giebt nämlich bei hoher Temperatur beim Überleiten von Luft freies Chlor:

$$2\,MgCl_2 + O_2 = 2\,MgO + 2\,Cl_2 .$$

Da das Chlormagnesium nicht im wasserfreien Zustande angewandt werden kann, erhält man dabei immer ein Gemisch von Chlor und Chlorwasserstoff. Die letzteren Verfahren sind gegenwärtig durch die elektrolytischen etwas in den Hintergrund gedrängt worden, da sie in ihrer bisherigen Ausführungsart zu viel Heizmaterial beanspruchen.

Eigenschaften. Das Chlor ist ein schweres Gas ($2^1/_2$mal schwerer als Luft), welches sich durch sehr charakteristische Eigenschaften auszeichnet. Es ist nicht, wie die bis jetzt abgehandelten elementaren Gase: Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, farblos und geruchlos, sondern besitzt eine grünlichgelbe Farbe und einen durchdringenden, erstickenden Geruch. Es übt auf die Respirationsorgane eine sehr heftige Wirkung aus, verursacht beim Einatmen Hustenreiz, Atemnot und Cyanose; häufig hinterbleibt für einige Zeit Stimmlosigkeit, wenn auch die andern Symptome nach dem Verlassen der Chloratmosphäre schnell nachlassen. Chlor wirkt also nur durch seine ätzenden Eigenschaften schädlich; Vergiftungen, wie sie durch die Oxyde des Stickstoffs oder durch Schwefelwasserstoff hervorgerufen werden, treten durch Chlor nicht ein.

Flüssiges Chlor. Das Chlorgas läfst sich bei 0° unter einem Drucke von sechs Atmosphären verdichten. Es siedet bei — 33,6° und erstarrt bei — 102°. Seine kritische Temperatur liegt sehr hoch, bei + 146°; bei gewöhnlicher Temperatur ist also das luftförmige Chlor streng genommen kein Gas, sondern ein Dampf. Der Druck, den das flüssige Chlor bei verschiedenen Temperaturen ausübt, ergiebt sich aus nachstehender Tabelle.

Temperatur	Druck (Atmosphären)	Temperatur	Druck (Atmosphären)
— 33,6°	1,00	+ 40°	11,50
— 30°	1,20	+ 50°	14,70
— 20°	1,84	+ 60°	18,60
— 10°	2,63	+ 70°	23,00
± 0°	3,66	+ 80°	28,40
+ 10°	4,95	+ 100°	41,70
+ 20°	6,62	+ 120°	60,40
+ 30°	8,75	+ 146°	93,50

Diese Zahlen sind von einiger Wichtigkeit für die praktische Behandlung des flüssigen Chlors, welches in Stahlflaschen in den Handel

kommt, der Ausdehnungskoeffizient des flüssigen Chlors ist aufserordentlich grofs; bei -80^0 hat es das specifische Gewicht 1,66, bei $+80^0$ 1,20. Das flüssige Chlor ist nicht grüngelb, wie das Gas, sondern rein gelb mit einem Stich ins Orange.

In Wasser ist das Chlorgas in nicht unbedeutender Menge löslich. Bei einer Temperatur von 8^0 nimmt 1 Volum Wasser nahezu 3 Volume Chlorgas auf. Die Lösung des Chlorgases in Wasser führt den Namen Chlorwasser (*Aqua chlorata*) und besitzt Geruch und Geschmack des gasförmigen Chlors. Die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser nimmt mit der Erhöhung der Temperatur ab. Wird Chlorwasser bis zu 0^0 abgekühlt, oder leitet man in Wasser von einer Temperatur unter $+8^0$ Chlorgas ein, so bildet sich ein krystallinischer Körper: eine Verbindung des Chlors mit Wasser, ein sogenanntes Hydrat desselben: Chlorhydrat, welches nach der Formel $Cl + 5H_2O$ oder $Cl_2 + 10H_2O$ zusammengesetzt ist und sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Chlorgas und Wasser zersetzt.

Chlorwasser.

Chlorhydrat.

Chemische Eigenschaften des Chlors.

Das Chlor ist nächst dem Fluor (s. unten) das reaktionsfähigste aller Metalloide. Nur das Helium, der Stickstoff, der Sauerstoff, der Kohlenstoff, das Argon und einige seltene Platinmetalle widerstehen im freien Zustande der Einwirkung des Chlors; mit allen übrigen Elementen, nichtmetallischen wie metallischen, vereinigt sich das Chlor direkt und häufig unter Feuererscheinung. Sogar das edelste der Metalle, das Gold, welches weder von siedender Schwefelsäure noch von Salpetersäure angegriffen wird, löst sich im Chlorwasser auf und wird durch Chlorgas in der Wärme in Chlorgold verwandelt.

Mit Wasserstoff vereinigt es sich im Sonnenlichte unter Explosion;

Mit Wasserstoff vereinigt es sich sofort im Lichte, nicht aber im Dunkeln. Im zerstreuten Tageslichte geht die Vereinigung allmählich vor sich, im Sonnenlichte augenblicklich und unter Explosion. Auch durch einen brennenden Körper, durch Platinschwamm und andere fein verteilte Metalle, wie unechtes Blattgold, wird die Vereinigung unter Feuererscheinung und Explosion bewirkt. Phosphor, Bor, Silicium, Wismut, Arsen, Antimon entzünden sich im Chlorgase von selbst, ebenso erglüht der im wesentlichen aus einer Kupferzinklegirung bestehende unechte Goldschaum. Messingdrähte muss man erhitzen, dann verbrennen sie im Chlorgase unter Funkensprühen, ähnlich wie Eisendrähte im Sauerstoffgase. Auch viele Metalloxyde verwandeln sich, wenn sie im Chlorgase zum Glühen erhitzt werden, unter Sauerstoffentwickelung in Chlormetalle.

mit vielen andern Elementen reagirt es unter Feuererscheinung.

Das Chlor vermag sich, ähnlich dem Sauerstoffe, mit gewissen Elementen in mehreren Verhältnissen zu verbinden, die zuweilen den Sauerstoffverbindungen dieser Elemente proportional zusammengesetzt sind. Man bezeichnet diese verschiedenen Chlorirungsstufen durch die Namen Chlorür, Chlorid und Superchlorid, von welchen das Chlorür dem Oxydul, das Chlorid dem Oxyd und das Superchlorid dem Superoxyd entspricht.

Da sich Chlor mit Sauerstoff nicht direkt verbindet, ist es natürlich nicht brennbar. Dagegen unterhält es die Verbrennung wasserstoffreicher Kerzenmaterialien, indem es sich mit deren Wasserstoff zu Salzsäuregas vereinigt. Taucht man z. B. ein brennendes Wachskerzchen in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so brennt es darin fort. Beobachtet man jedoch den Vorgang mit dem Wachskerzchen genauer, so findet man, dafs dasselbe im Momente des Eintauchens erlischt; allein die vom Dochte aufsteigende Rauchsäule wird durch das Chlor wieder entzündet und brennt mit roter, stark rufsender Flamme.

Chlor ist ein starkes Oxydationsmittel.

Chlor ist eines der stärksten Oxydationsmittel; man hat es daher früher für ein zusammengesetztes, sauerstoffreiches Gas gehalten und als Muriumoxyd bezeichnet. Erst später erkannte man, dafs die oxydirenden Wirkungen des Chlors nur von seiner Umsetzung mit Wasser herrühren, bei welcher sich Sauerstoff in seiner reaktionsfähigsten Form bildet:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Diese Umsetzung geht im Dunkeln nur langsam, im Lichte schnell von statten, so dafs Chlorwasser in dunkeln Flaschen aufbewahrt werden mufs, weil es sich am Lichte, auch wenn gar keine oxydable Substanz vorhanden ist, unter Entwickelung von Sauerstoffgas zersetzt und seine grüne Farbe verliert. Dabei bildet sich sekundär auch etwas unterchlorige Säure, aber schliefslich ist an Stelle des Chlorwassers nur eine dünne Salzsäure vorhanden.

Auf organische Stoffe wirkt es chlorirend, bleichend und desinfizirend.

Dies ist auch der Grund, weshalb das Chlor auf organische Stoffe bei Gegenwart von Feuchtigkeit ganz anders einwirkt, als im absolut trockenen Zustande. Im letzteren Falle pflegt das Chlor, falls es sich nicht einfach addirt, die Wasserstoffatome organischer Substanzen zu ersetzen, wobei neben Chlorwasserstoff organische Chlorverbindungen entstehen; sobald jedoch Wasser, wenn auch nur in Spuren, zugegen ist, übt das Chlor auf organische Substanzen eine sehr energisch oxydirende Wirkung aus, welche häufig zur völligen Zerstörung dieser Substanzen führt. Hierauf beruht die Anwendung des Chlors in der Bleicherei, sowie als Antiseptikum und Desinfiziens: es zerstört die organischen Farbstoffe und die bei Gegenwart von Krankheitserregern und Fäulniserregern auftretenden lästigen Riechstoffe; durch Vernichtung jedes organischen Lebens wirkt es antibakteriell. Anhaftendes überschüssiges Chlor entfernt man aus den gebleichten oder sterilisirten Stoffen mit Thiosulfat (S. 253).

Geschichtliches.

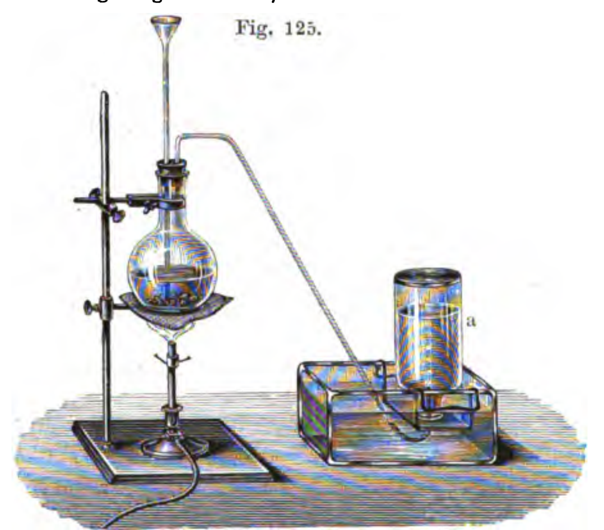
Geschichtliches. Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt. Nach der damals herrschenden Lehre hielt er dasselbe für ihres Phlogistons beraubte dephlogistisirte Salzsäure, später wurde es seiner oxydirenden Wirkung wegen für eine Sauerstoffverbindung: für oxygenirte Salzsäure, gehalten, und erst 1809 wurde durch Thénard, Gay-Lussac und H. Davy die noch heute herrschende Ansicht von der Einfachheit des Chlors zur Geltung gebracht. Von Davy rührt auch der Name des Chlors, abgeleitet von χλωρός, *chloros*, gelblichgrün, her.

Technik und Experimente.

Chlorgas aus Kaliumdichromat und Salzsäure.

Zur Darstellung kleiner Mengen von Chlorgas erwärmt man in einem Kolben (Figur 125) Kaliumdichromat mit konzentrirter Salzsäure gelinde und leitet das grüngelbe Gas bis auf den Boden der umgestülpten und mit warmem Salzwasser gefüllten Flasche *a* oder direkt, eventuell nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen durch konzentrirte Schwefelsäure, in eine aufrechtstehende, lose zugedeckte Flasche. Wegen seiner Schwere verdrängt das Chlorgas, wenn es auf den Boden einer solchen Flasche geleitet wird, die Luft sehr leicht; dagegen darf das Gas nicht über gewöhnlichem kalten Wasser aufgefangen werden, da es in diesem zu leicht löslich ist;

Fig. 125.



Chlorgas aus Kaliumdichromat und Salzsäure.

eine mit solchem Chlorwasser gefüllte pneumatische Wanne würde dann zu grofse Mengen des lästigen Gases an die Luft abgeben. Ohnehin erfordert es einige Übung, beim Arbeiten mit Chlorgas die Wirkungen des Gases auf die Respirationsorgane nach Möglichkeit zu mildern; läfst sich das Entweichen des Gases in die Luft nicht hindern, so schützt man sich am besten durch ein Tuch oder einen Schwamm, der mit Weingeist befeuchtet und vor die Nase gehalten oder vorgebunden wird. Hat man eine gröfsere Anzahl von Flaschen mit Chlorgas zu füllen, so verbindet man sie in der durch Figur 126 erläuterten Weise und schaltet hinter die Flaschen *A*, *B*, *C* ein Gefäfs *D*, in welchem das überschüssige Chlor durch Natronlauge oder Natronkalk gebunden wird. Über Quecksilber darf Chlor nicht aufgefangen werden, da es dieses Metall augenblicklich angreift (vergl. S. 72 und 272).

Darstellung von Chlorgas im Kippschen Apparate.

Handelt es sich um die Darstellung gröfserer Chlormengen oder gebraucht man öfters kleine Mengen von Chlor, so ist es aufserordentlich viel vorteilhafter und bequemer, einen Kippschen Apparat zur Entwickelung des Gases bereit zu halten. Man prefst zu diesem Zwecke frischen feuchten Chlorkalk zwischen zwei starken Holzbrettern in einem kleinen Holzrahmen zu flachen Kuchen, zerbricht diese und füllt sie durch den Tubus *c* in die Kugel *K* des Kippschen Apparates (Fig. 127), den man darauf mit roher

Salzsäure beschickt. An die mit wenig Wasser gefüllte Waschflasche *a* schliefst man noch eine Trockenflasche (Figur 33 auf Seite 117) an und füllt in das auf den Kippschen Apparat aufgesetzte Trichterrohr etwas Natronkalk, damit hier kein Chlorgas entweichen kann.

Fig. 126.



Füllen von Flaschen mit trockenem Chlorgase.

Zur Darstellung von grofsen Mengen von Chlorgas kann man den Chlorkalk ($3^1/_2$ kg) mit Wasser (2 Liter) in einen Porzellantopf von 15 Liter Inhalt füllen und die Salzsäure (7 Liter) aus einer hochgestellten Flasche im dünnen Strahle einfliefsen lassen. Oder man benutzt eine Mischung von Braunstein, roher Salzsäure und etwas konzentrirter Schwefelsäure. Auch ein inniges Gemenge von gepulvertem Braunstein (1 kg), Kochsalz (4 kg) und konzentrirter Schwefelsäure (2 kg) leistet gute Dienste. Diese Braunsteinmischungen müssen im Wasserbade erwärmt werden, um die Chlorentwickelung in Gang zu setzen.

Fig. 127.



Kippscher Apparat für Chlorgasentwickelung.

Bei der fabrikmäfsigen Darstellung von Chlorgas aus Salzsäure und Braunstein, die in Gefäfsen aus Sandstein oder Thon vorgenommen wurde, mufste das Mangansuperoxyd regenerirt werden, was durch Fällen des erschöpften Rückstandes mit Kalk und Einblasen von Luft geschah. Bei diesem

von Weldon angegebenen Verfahren (vergl. bei Mangan) geht das Manganchlorür wieder in (kalkhaltiges) Mangansuperoxyd (Weldonschlamm) über, indem eine Chlorcalciumlauge abläuft. Andere Verfahren, um auf Kosten des Luftsauerstoffs aus Salzsäure Chlorgas zu erzeugen, sind der Deacon-Prozeſs (Oxydation von Chlorwasserstoff durch Luft bei 400° in Gegenwart von Kupfersalzen) und das der Schwefelsäuredarstellung nachgeahmte Verfahren der Oxy-

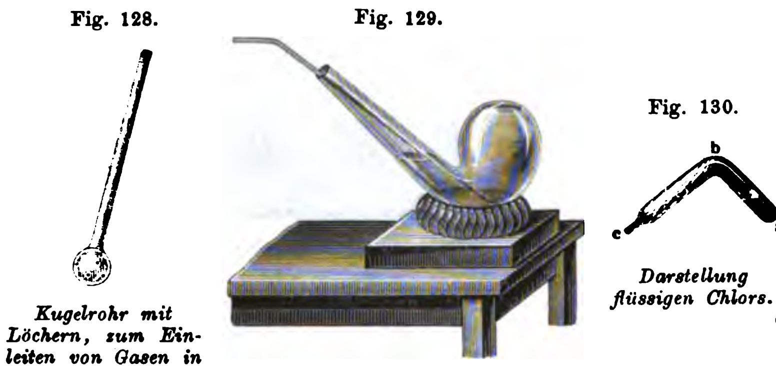


Fig. 128. *Kugelrohr mit Löchern, zum Einleiten von Gasen in Flüssigkeiten.*

Fig. 129. *Darstellung von Chlorwasser.*

Fig. 130. *Darstellung flüssigen Chlors.*

dation von Salzsäure mit Luftsauerstoff durch Vermittelung von Salpetersäure. Auch bei den Verfahren zur Herstellung von Salzsäure aus Chlormagnesium (vergl. S. 280) wird als Nebenprodukt Chlorgas gewonnen (S. 271).

Darstellung von Chlorwasser.

Chlorwasser gewinnt man durch Einleiten von Chlorgas in Wasser von etwa + 10° unter Vermeidung direkter Bestrahlung mit Sonnenlicht. Als Einleitungsrohr bedient man sich dabei zweckmäſsig des in Figur 128 abgebildeten Kugelrohres. Die vielen feinen Öffnungen in der Kugel dieses Einleitungsrohres bewirken, daſs das Gas in vielen kleinen Bläschen durch das Wasser aufsteigt und daher sehr viel vollständiger absorbirt wird. Oder man leitet das Gas in eine Retorte (Figur 129), die mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt ist und verkehrt, mit der Wölbung nach oben, auf einem Strohkranze steht. Sobald sich über dem Wasser so viel Gas angesammelt hat, daſs das Wasser aus dem Halse auszuflieſsen droht, unterbricht man die Gasentwickelung, schüttelt die Flüssigkeit tüchtig durch, leitet wieder Gas ein und setzt dies so lange fort, bis das Wasser mit Chlorgas gesättigt ist.

Fig. 131.

Antimon verbrennt im Chlorgase.

Darstellung des flüssigen Chlors aus Chlorhydrat.

Das krystallinische Chlorhydrat erhält man, indem man den Apparat (Figur 129) mit Eis umgiebt. Nimmt man bei starker Winterkälte die gebildeten Krystalle heraus, preſst sie rasch zwischen erkältetem Flieſspapier aus und bringt sie hierauf in ein gebogenes Glasrohr *a b c* (Fig. 130), welches bei *a* verschlossen ist, so kann man daraus flüssiges Chlor erhalten. Zu diesem Behufe bringt man den Schenkel *a b* in Eis oder Schnee und schmilzt die Röhre bei *c* zu. Erwärmt man hierauf den Teil *a b*, indem man ihn in Wasser von + 35° taucht, so verwandeln sich die Krystalle in zwei scharf geschiedene Flüssigkeitsschichten, von welchen die

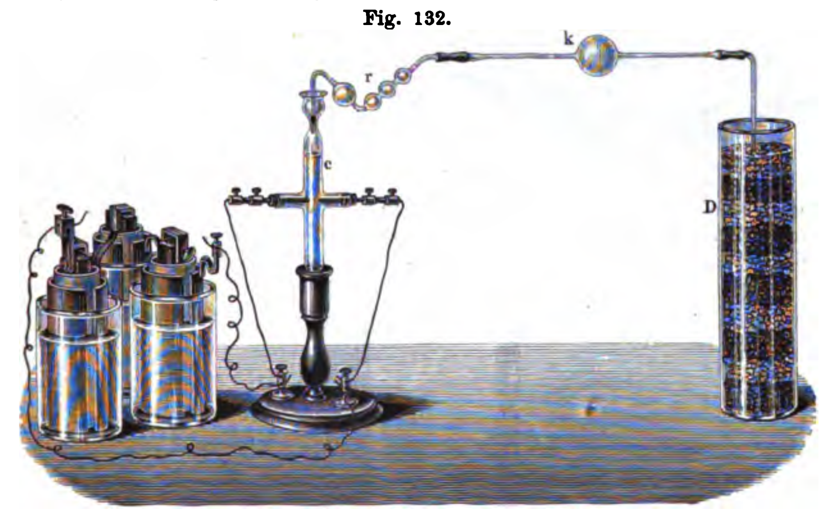
untere, tiefgelb gefärbte, **flüssiges Chlor**, die obere dagegen eine gesättigte Auflösung von Chlor in Wasser ist. Taucht man hierauf den Schenkel *bc* in eine Kältemischung, so beginnt das flüssige Chlor zu sieden, destillirt über und verdichtet sich in *bc*.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlors können folgende Experimente angestellt werden:

Experimente mit Chlorgas.

1. Eintauchen eines brennenden Wachskerzchens in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche (Verlöschen desselben und spontane Entflammung des von dem Kerzchen aufsteigenden Rauches, unter Rufsabscheidung). 2. Rosen und grüne Pflanzenteile in das Gas gebracht, werden gebleicht. 3. Ein Tier, z. B. eine Maus, erstickt darin. 4. Gepulvertes Antimon, Arsen oder Wismuth, in eine Flasche mit Chlorgas geschüttet, verbrennen darin unter lebhaftem Erglühen und Bildung von Chlormetall. Die mit Chlorgas gefüllte Flasche (Fig. 131) ist durch eine weite Kautschukröhre mit dem kleinen Kölbchen in Verbindung gesetzt, in welchem sich gepulvertes Antimon befindet. Wird das Kölbchen so weit gehoben, dafs das gepulverte Antimon in die Flasche fällt, so tritt infolge des Erglühens der Antimonteilchen bei ihrer Verbren-

Fig. 132.



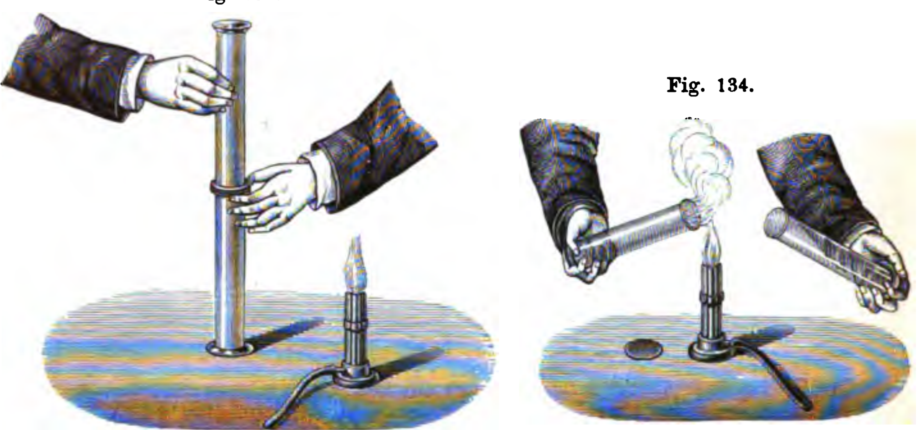
Chlorknallgas durch Elektrolyse.

c *Glasgefäfs mit Salzsäure,* r *Waschröhrchen,* k *Kugel für Chlorknallgas,* D *Absorptionsturm für Chlor und Wasserstoff.*

nung ein glänzender Feuerregen ein. Ist kein Chlor mehr vorhanden, so zeigt sich am Boden der Flasche eine gelbliche Masse: das gebildete Chlorür. 5. Mit unechtem Blattgold armirte dünne Drähte aus Neusilber, Messing, oder eine sehr dünne Stahlfeder verbrennen darin ebenfalls. Man befestigt etwas zusammengewickeltes, unechtes Blattgold (dünn ausgeschlagenes Messing) an dem Ende eines feinen Messing-, Neusilber- oder Kupferdrahtes, oder am Ende einer dünnen Stahlfederspirale, und senkt die Vorrichtung in eine 2 Liter fassende Flasche mit Chlorgas, welches trocken aufgesammelt sein mufs. Zuerst entzündet sich das Blattgold, hierauf aber auch der Metalldraht, der dann mit starkem Glanze und nach Umständen mit Funkensprühen verbrennt. Das unechte Blattgold wirkt hier in ganz ähnlicher Weise, wie der Zunder bei dem früher beschriebenen Sauerstoffexperimente: der Verbrennung einer Stahlfeder im Sauerstoffgase. 6. Chlor

vermag den Wasserstoffverbindungen Wasserstoff zu entziehen: ein in frisch destillirtes Terpentinöl getauchter Streifen Papier wird in eine Flasche mit nicht zu kaltem Chlorgas gebracht und dieselbe sogleich wieder lose verkorkt. Das Terpentinöl entflammt sich unter schwacher Explosion, und es

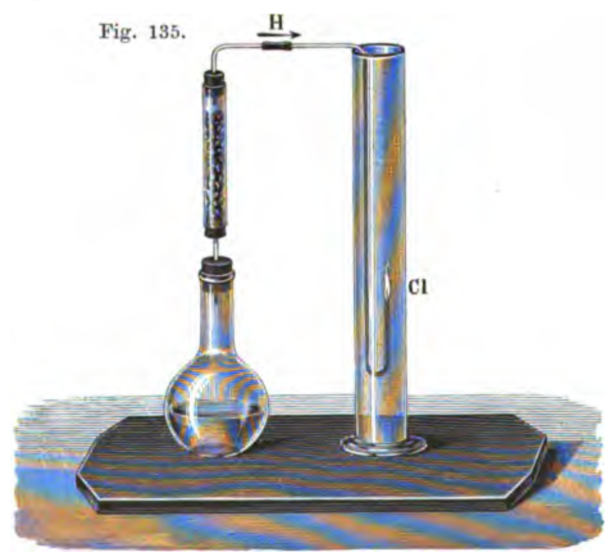
Fig. 133. Fig. 134.



Mischen von Chlor mit Wasserstoff. *Verbrennen von Chlorknallgas.*

wird eine grofse Masse Kohlenstoff als Rufs abgeschieden. Bringt man nun einen befeuchteten Streifen Lackmuspapier in die Flasche, so wird derselbe durch die gebildete Salzsäure gerötet. 7. Chlorgas und Wasserstoffgas, zu

Fig. 135.



Wasserstoff brennt im Chlorgase.

gleichen Raumteilen gemengt, vereinigen sich im direkten Sonnenlichte unter Explosion. Man verwendet am besten ein Gemisch von genau gleich viel

Molekülen Wasserstoffgas und Chlorgas, welches man in dem Glasgefäfse *c* (Fig. 132, auf S. 277) aus 30 prozentiger reiner Salzsäure mit Hülfe einer Batterie von drei bis vier Bunsen-Elementen entwickelt. Man stellt den Apparat in einem verdunkelten Zimmer auf, wäscht das entwickelte Gasgemenge in dem Kugelröhrchen *r* mit etwas Wasser und füllt damit Glaskugeln von der Form *k* und einem Durchmesser von 5 cm, indem man das entweichende Chlorknallgas in *D* durch Ätzkalk und Holzkohle absorbirt. Es ist dabei zu beachten, dafs anfangs sich nur Wasserstoff entwickelt, indem das Chlorgas in der Salzsäure gelöst bleibt. Nach zwei Stunden entwickelt sich Chlorknallgas von genau richtiger Zusammensetzung. In zehn Minuten pflegt eine solche Kugel mit dem Gasgemische gefüllt zu sein; man nimmt sie dann ab, verschliefst die Kautschukröhren mit passenden Glasstabstückchen und schmilzt an sehr dünnen Stellen das Glasrohr über einer kleinen Gasflamme ab, wobei man die Kugel, um sich gegen Explosionen zu schützen, mit einem Tuche umwickelt. Der Sonne oder dem Lichte brennenden Magnesiums oder dem elektrischen Bogenlichte ausgesetzt, explodiren diese Kugeln unter Auftreten von Salzsäuredämpfen. 8. Man läfst die beiden, in zwei gleich grofsen Glascylindern aufgefangenen Gase (Chlorgas und Wasserstoffgas) in der Weise sich mischen, dafs man die Gefäfse mit einander zugekehrten Mündungen auf einander stellt und alsdann die Deckplatten zwischen den Cylindern wegzieht, Figur 133, und nähert, nachdem beide Gase durch Hin- und Herschwenken hinreichend gemischt sind, die Mündungen der Cylinder einer Flamme. Mit einem eigentümlichen Geräusche schlägt die Flamme in die Gefäfse, aus denen sich alsbald dichte Salzsäurewolken erheben, Figur 134.

Fig. 136.



Chlor brennt im Wasserstoffgase.

Dafs Wasserstoffgas in Chlor, und Chlorgas in Wasserstoffgas brennt, d. h. dafs die Vereinigung der beiden Gase unter Feuererscheinung erfolgt, lehren die in Figur 135 und Figur 136 versinnlichten Versuche.

Zündet man das aus einer Röhre ausströmende Wasserstoffgas an und senkt es in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder, so brennt es mit bläulichweifser Flamme fort (Figur 135). Dasselbe geschieht, wenn man Chlorgas in einen Cylinder mit Wasserstoffgas leitet und der Ausströmungsöffnung des Gases einen brennenden Körper nähert (Figur 136). Die Versuche zeigen eigentlich nur, dafs die Vereinigung der Gase ausschliefslich an ihrer Berührungsstelle stattfindet und stattfinden kann.

Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Die wichtigsten Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff sind Salzsäure HCl, unterchlorige Säure $HClO$, Chlorsäure $HClO_3$ und Überchlorsäure $HClO_4$. In der Salzsäure und der unterchlorigen Säure gilt das Chlor als einwertig, entsprechend den Formeln H–Cl und H–O–Cl; in der Chlorsäure als fünfwertig und in der Überchlorsäure als siebenwertig:



Chlorwasserstoff, H Cl.

Synonyma: Acidum muriaticum (lat.); Salzsäure, Chlorwasserstoffsäure; Acide hydrochlorique (franz.); Muriatic acid (engl.); Соляная кислота *(soljanaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht HCl = 36,18. Dichte (Luft = 1) 1,269. Siedepunkt — 80,3°; Schmelzpunkt — 112,5°. Specifisches Gewicht des verflüssigten Chlorwasserstoffs (Wasser = 1) 1,27. Prozentische Zusammensetzung: 97,24 Prozent Chlor, 2,76 Prozent Wasserstoff.

Vorkommen.

Chlorwasserstoffgas ist ein Bestandteil vulkanischer Exhalationen. Wässerige Salzsäure wird von den Tieren bereitet: sie kommt im Magensafte vor und spielt hier eine wichtige Rolle bei der Verdauung. Der menschliche Magensaft enthält in normalem Zustande etwa $^1/_3$ Prozent freien Chlorwasserstoff neben Pepsin und sauren Phosphaten.

Bildung.

Chlorwasserstoff bildet sich durch direkte Vereinigung der Elemente (S. 272), durch Einwirkung von Chlor auf Wasser, sowie auf viele organische Verbindungen (S. 273), so z. B. beim Einleiten von Chlorgas in Terpentinöl oder in Benzol (bei Gegenwart von etwas wasserfreiem Eisenchlorid):

$$C_6H_6 + 6\,Cl_2 = C_6Cl_6 + 6\,HCl;$$

ferner aus vielen Chloriden (PCl_5, $FeCl_3$, $AlCl_3$) bei der Einwirkung von wenig Wasser.

Darstellung.

Zur Darstellung des Chlorwasserstoffs im Grofsen zersetzt man Metallchloride durch Erhitzen bei Gegenwart von Wasserdampf:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2\,HCl$$

oder durch Erhitzen mit konzentrirter Schwefelsäure:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Die Reaktion zwischen Chlornatrium und Schwefelsäure vollzieht sich in zwei Phasen: bei niederer Temperatur bildet sich Natriumdisulfat,

und erst bei höherer Temperatur neutrales Natriumsulfat (vergl. bei Natrium).

Für die Darstellung im Laboratorium geht man viel bequemer von einer wässerigen Lösung des Chlorwasserstoffs, der käuflichen konzentrirten Salzsäure aus; diese giebt beim Zutropfen von konzentrirter Schwefelsäure fast allen Chlorwasserstoff ab, da dieses Gas in Schwefelsäure fast ganz unlöslich ist.

Eigenschaften.

Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch und sehr ätzenden Eigenschaften, rötet Lackmus sofort und zeigt das Verhalten einer starken Säure. Es verflüssigt sich bei $+10^0$ unter einem Drucke von 40, bei -4^0 unter einem Drucke von 25 Atmosphären zu einer ziemlich schweren Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Drucke bei $-80{,}3^0$ siedet und bei noch niedrigerer Temperatur zu einer bei $-112{,}5^0$ schmelzenden krystallinischen Masse erstarrt. Die kritische Temperatur des Chlorwasserstoffs liegt bei $+52^0$, wobei ein kritischer Druck von 86 Atmosphären erreicht wird.

Chemische Eigenschaften.

Chlorwasserstoff ist trotz seines Wasserstoffgehaltes nicht brennbar, der Wasserstoff ist darin mit dem Chlor so fest verbunden, daſs er gar keine Neigung zeigt, sich von dem Chlor zu trennen und mit dem Luftsauerstoff zu verbinden. Das Chlorwasserstoffgas vermag auch seiner Natur nach die Verbrennung der meisten Stoffe nicht zu unterhalten; bringt man aber z. B. brennendes Natrium in Chlorwasserstoffgas, so fährt es fort, darin zu brennen. Der Vorgang, der sich hier unter Licht- und Wärmeentwickelung abspielt, ist folgender:

$$2\,Na + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2,$$

es bildet sich Chlornatrium neben Wasserstoffgas. In ähnlicher Weise, wenn auch weniger heftig, wirkt Chlorwasserstoffgas auf viele andere Metalle in der Wärme ein:

$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2;$$
$$2\,Al + 6\,HCl = 2\,AlCl_3 + 3\,H_2.$$

Auf die meisten Metalloxyde wirkt Chlorwasserstoff ebenfalls ein unter Bildung von Chloriden:

$$CaO + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O;$$

mit dem gleichen Volumen Ammoniakgas vereinigt es sich direkt:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl,$$

das gesamte Gasvolumen verschwindet und fester Salmiak scheidet sich in Krystallen ab. Sind die Gase mit viel Luft verdünnt, so entsteht ein dicker weiſser Qualm, der aus in der Luft schwebenden feinen Salmiakpartikelchen besteht.

Salzsäure.

Chlorwasserstoff zieht aus der Luft Wasser an und bildet an feuchter Luft weiſse Nebel, die von Salzsäuretröpfchen herrühren. Das Gas ist nämlich in Wasser ungemein leicht löslich und bildet damit flüssige Salzsäure. Bei 0^0 vermag 1 Liter Wasser 503 Liter Chlor-

wasserstoffgas aufzulösen, oder 825 g Chlorwasserstoff; bei 20° löst 1 kg Wasser nur 721 g, bei 40° 633 g, bei 60° 561 g Chlorwasserstoff. Die Absorption des Chlorwasserstoffgases durch Wasser erfolgt unter starker Erhitzung und mit grofser Schnelligkeit. Die wässerige Salzsäure ist schwerer als Wasser; ihren Gehalt an Chlorwasserstoff nach Gewichtsprozenten erfährt man sehr leicht nach einer empirischen Regel, indem man ihr specifisches Gewicht bei Zimmertemperatur bestimmt und die beiden ersten Decimalen der erhaltenen Zahl mit 2 multiplizirt. Zeigt z. B. eine Salzsäure das specifische Gewicht 1,03, so enthält sie 6 Prozent Chlorwasserstoff, eine Säure vom specifischen Gewicht 1,10 ist 20prozentig, eine solche vom specifischen Gewicht 1,15 oder 1,20 ist 30prozentig bezw. 40prozentig.

Die Salzsäure ist eine farblose, sehr sauer schmeckende, ätzende Flüssigkeit, welche in konzentrirtem Zustande an der Luft raucht und den stechenden Geruch des Chlorwasserstoffgases besitzt. Erhitzt man konzentrirte Salzsäure, so giebt sie Chlorwasserstoffgas ab und der Siedepunkt steigt bis 110°; bei dieser Temperatur bleibt das Thermometer stehen und es destillirt nun eine Säure, welche ein specifisches Gewicht von 1,102 besitzt und 20,3 Prozent Chlorwasserstoff enthält. Diese weniger konzentrirte Säure raucht nicht mehr an der Luft. Sie ist aber trotz ihres konstanten Siedepunktes keine einheitliche Verbindung, was daraus hervorgeht, dafs man die Säure von 20,3 Prozent nur bei dem Druck von 760 mm erhält; bei niedrigeren Drucken erhält man höherprozentige Destillate, bei höheren Drucken destilliren dagegen dünnere Säuren. Eine bestimmte Verbindung von Chlorwasserstoff mit Wasser läfst sich dagegen erhalten, wenn man konzentrirte Salzsäure bei —22° weiter mit Chlorwasserstoff sättigt. Es scheiden sich dann Krystalle von **Chlorwasserstoffhydrat** von der Zusammensetzung $HCl + 2 H_2O$ ab, die bei —18° schmelzen und bei höherer Temperatur unter Chlorwasserstoffentwickelung zerfallen.

Chlorwasserstoffhydrat.

Gegen Metalle und gegen Metalloxyde verhält sich die Salzsäure ebenso wie das Chlorwasserstoffgas: es bilden sich **Metallchloride**, indem sich bei den Oxyden Wasser abspaltet, bei Anwendung der Metalle aber Wasserstoffgas entwickelt. Superoxyde zeigen gegen Salzsäure ein verschiedenes Verhalten; die der Alkalien und Erdalkalien werden schon in der Kälte sofort zersetzt, indem sich Wasserstoffsuperoxyd bildet (vergl. S. 140):

$$BaO_2 + 2 HCl = BaCl_2 + H_2O_2;$$

die des Bleies und des Mangans bilden zunächst Superchloride:

$$PbO_2 + 4 HCl = PbCl_4 + 2 H_2O,$$

welche sich beim Erwärmen unter Chlorentwickelung zersetzen (S. 270).

Salzsäure als Lösungsmittel.

Da die meisten Chloride in Wasser löslich sind, so dient die Salzsäure sehr allgemein als **Lösungsmittel** für Metalle, Oxyde, Carbonate und viele andere Salze. Schwer löslich sind die Chloride des Silbers,

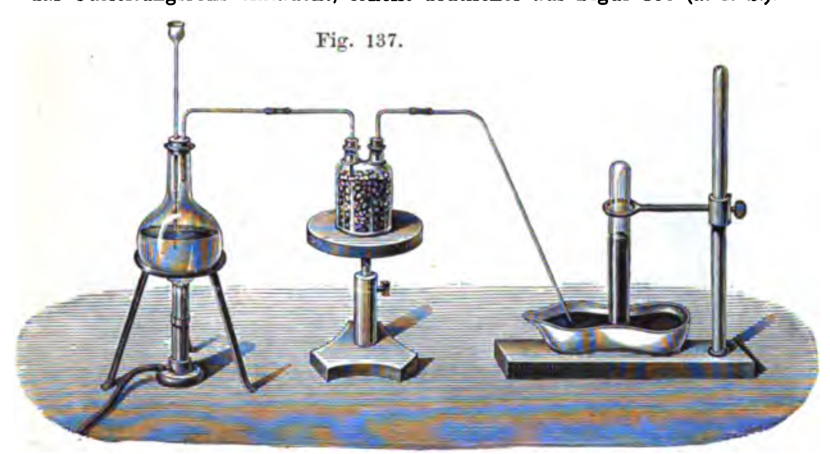
des einwertigen Quecksilbers, Kupfers, Thalliums und Goldes, sowie des zweiwertigen Bleies. Von diesen ist namentlich das Chlorsilber wichtig für die Erkennung und Bestimmung der Salzsäure. Bei der Prüfung technischer Salzsäure hat man namentlich darauf zu achten, ob die Säure mit konzentrirter Schwefelsäure einen Niederschlag giebt (roheste und gebräuchlichste Art der Verfälschung durch Zusatz von Chlorcalcium zur Erhöhung des specifischen Gewichts), ob sie durch Eisen gelb gefärbt ist, beim Abdampfen einen nicht flüchtigen Rückstand hinterläfst, beim Erwärmen mit Stanniol braunes Arsen oder rotes Selen (selten) fallen läfst und ob sie etwa freies Chlor enthält.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung von Chlorwasserstoffgas aus konzentrirter Salzsäure.

Die Figur 137 zeigt, wie man durch Erhitzen von rauchender Salzsäure in einem Kolben Chlorwasserstoffgas entwickeln, durch mit konzentrirter Schwefelsäure getränkten Bimsstein trocknen und über Quecksilber auffangen kann. Die Einrichtung der kleinen Porzellanwanne (vergl. S. 88), in welche das Gasleitungsrohr eintaucht, erhellt deutlicher aus Figur 138 (a. f. S.).

Fig. 137.



Chlorwasserstoffgas durch Erhitzen rauchender Salzsäure.

Chlorwasserstoffgas im Kippschen Apparate.

Im Kippschen Apparate läfst sich Chlorwasserstoffgas entwickeln, indem man ihn mit groben Stücken von Salmiak oder auch Steinsalz beschickt und mit Schwefelsäuremonohydrat füllt. Bequemer und viel ausgiebiger ist aber die in Figur 139 abgebildete Einrichtung. Die Kugel *B* des Kippschen Apparates enthält grobe Bimssteinstücke, die ein- für allemal in dem Apparate verbleiben. *A* und *C* werden mit gewöhnlicher roher Salzsäure gefüllt, welche, nachdem sie erschöpft ist, sehr leicht durch den Stopfen *S* abgelassen und durch den Tubus der Kugel *C* durch neue Salzsäure ersetzt werden kann. Die Gasentwickelung bewirkt man durch Zutropfen von konzentrirter Schwefelsäure, welche sich in dem Hahntrichter *T* befindet. Durch Regulirung der Hähne h_1 und h_2, von denen der letztere das Gas der Waschflasche *W* zuführt, erzielt man eine so genaue Regulirung des Gasstromes, wie dies bei einfacher konstruirten Apparaten niemals möglich ist, da die Entwickelung

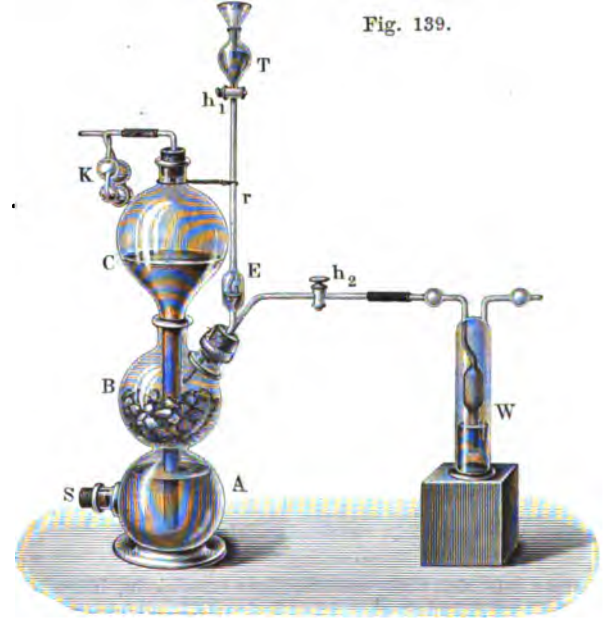
des Chlorwasserstoffgases darin zu stürmisch vor sich geht und andererseits das so überaus lästige Zurücksteigen der Flüssigkeiten beim Nachlassen der Gasentwickelung sich nie mit voller Sicherheit vermeiden läfst. Einer genaueren Erläuterung bedarf noch der Teil *E* des Chlorwasserstoffapparates, welcher in Figur 140 in natürlicher Gröfse wiedergegeben ist. In diesem Teile befindet sich eine gewisse Menge von Quecksilber *Q*, durch welches die Schwefelsäure hindurchfliefsen mufs, ehe sie zu der bis fast in die Mitte der Kugel *B* (Figur 139) reichenden Spitze des Tropftrichters gelangt. Das ganze Rohr des Tropftrichters soll im Übrigen mit Schwefelsäure, nicht mit Luftblasen gefüllt sein. Hat sich eine genügende Menge von Chlorwasserstoffgas in den Kugeln des Kippschen Apparates angesammelt, so hört der Zuflufs, das Zutropfen von Schwefel-

Fig. 138.



Porzellanwanne für Quecksilber zum Auffangen von Gasen.

Fig. 139.



Entwickelung von Chlorwasserstoffgas im Kippschen Apparate.

B *Kugel mit Bimsstein,* A *und* C *mit roher Salzsäure,* T *Hahntrichter mit konzentrirter Schwefelsäure,* K *Kaliapparat mit Wasser,* S *Gummistopfen,* W *Trockenflasche mit Schwefelsäure,* h_1 *und* h_2 *Hähne.*

Fig. 140.



Teil E *des Chlorwasserstoffapparates, in gröfserem Mafsstabe.*

Q *Quecksilber,* s *konzentrirte Schwefelsäure.*

säure, von selbst auf, das Quecksilber steigt infolge des vermehrten Druckes in dem Rohre *r* hoch und verhindert dadurch das Herauswerfen von Säure oder von Gas aus *T*. Damit auch aus dem Tubus *C* keine Chlorwasserstoffdämpfe austreten können, ist hier ein mit etwas Wasser gefüllter Kugelapparat (sogenannter Kaliapparat) *K* angefügt.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlorwasserstoffgases können folgende Experimente dienen:

Experimente mit Chlorwasserstoffgas.

1. Das Gas erzeugt an der Luft dicke Nebel. Man füllt einen Cylinder mit Chlorwasserstoffgas und stellt ihn mit der offenen Mündung nach aufwärts. 2. Brennende Körper erlöschen darin. 3. Es rötet im feuchten Zustande Lackmustinktur. 4. Es wird von Wasser mit der gröfsten Begierde absorbirt. Um diesen schönen Versuch anzustellen, füllt man einen weiten und hohen Glascylinder über Quecksilber mit reinem, vollkommen luftfreiem Chlorwasserstoffgase, hebt ihn mittels eines mit Quecksilber gefüllten Schälchens aus der pneumatischen Wanne heraus und bringt ihn samt dem Schälchen vorsichtig unter Wasser. Zieht man hierauf das Schälchen samt dem Quecksilber weg, so stürzt das Wasser in den Cylinder wie in einen leeren Raum und füllt ihn im Augenblicke vollständig an. Die Gewalt ist so bedeutend, dafs zuweilen der Cylinder zerschlagen wird; dies geschieht aber nur dann, wenn das Gas vollkommen rein war; eine einzige Luftblase ist hinreichend, die Gewalt des Stofses bedeutend zu schwächen. Jedenfalls ist es gut, um sich vor Verwundung zu schützen, den Cylinder mit einem Tuche zu umwickeln. Sehr elegant läfst sich dieser Versuch auch mittels des, bei Gelegenheit der Absorption des Ammoniaks beschriebenen und in Figur 73 (S. 203) abgebildeten Apparates ausführen. Die Flasche wird in der Art mit Chlorwasserstoffgas gefüllt, dafs man in die leere, mit der Mündung nach aufwärts gerichtete Flasche durch eine bis auf den Boden reichende Leitungsröhre so lange das Gas einleitet, bis man sicher sein darf, dafs die ganze Flasche gefüllt ist. Im Übrigen verfährt man wie beim Ammoniak.

Die Experimente, welche die Bildung des Chlorwasserstoffs durch direkte Vereinigung erläutern, wurden bereits beim Chlor angegeben.

Seine wichtigeren Zersetzungen versinnlichen nachstehende Experimente: 1. Bei der Auflösung von Metallen in Salzsäure wird Wasserstoffgas entwickelt; man stellt in ein mit Salzsäure zum Teil gefülltes Glas eine Zinkstange, welche sich unter heftigem Aufbrausen löst, und nähert dem Glase einen brennenden Körper, wodurch sich das entwickelte Wasserstoffgas entzündet. 2. Kalium verbrennt im Chlorwasserstoffgase unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Dieser Versuch wird in demselben Apparate ausgeführt, der für den analogen Versuch mit Ammoniak benutzt wird (Fig. 79, a. S. 206). 3. Chlorwasserstoffgas zerfällt durch Elektrolyse in Chlor und Wasserstoffgas in dem Apparate *c* auf Figur 132 (S. 277). Giebt man dem Apparate die Form eines U-Rohres, dessen nach oben gerichtete Schenkel durch Glashähne verschliefsbar sind, so kann man Wasserstoff und Chlor getrennt auffangen und ihre Eigenschaften demonstriren.

Unterchlorige Säure, $HClO$.

Molekulargewicht $HClO = 52{,}06$. Prozentische Zusammensetzung: 67,57 Prozent Chlor, 30,51 Prozent Sauerstoff, 1,92 Prozent Wasserstoff.

Bildung und Darstellung.

Die unterchlorige Säure bildet sich beim Einleiten von Chlorgas in Lösungen von Alkalien oder Erdalkalien:

$$KOH + Cl_2 = KCl + HClO;$$

man stellt sie dar durch Schütteln von Chlorwasser mit gefälltem Quecksilberoxyd und Destillation der filtrirten Lösung. Auch durch Versetzen einer Chlorkalklösung mit der berechneten Menge von verdünnter Salpetersäure und nachfolgende Destillation läfst sich eine wässerige unterchlorige Säure darstellen. Nur mufs man dabei sehr

sorgfältig einen Überschufs von Salpetersäure vermeiden, da sonst freie Salzsäure entsteht, welche auf die unterchlorige Säure sofort zerstörend einwirkt:

$$HClO + HCl = H_2O + Cl_2.$$

Diese Schwierigkeit wird vermieden, wenn man zum Ansäuern der Chlorkalklösung **Borsäure** verwendet; dies ist eine so schwache Säure, dafs sie, selbst im grofsen Überschusse angewendet, zum Freiwerden von Salzsäure niemals Veranlassung giebt.

Eigenschaften der unterchlorigen Säure.

Wie aus diesen Darstellungsmethoden bereits hervorgeht, ist die unterchlorige Säure eine aufserordentlich schwache Säure und ein sehr starkes Oxydationsmittel, welches Salzsäure, Indigo, Arsentrioxyd sowie viele andere gefärbte und ungefärbte Verbindungen schon in der Kälte sofort oxydirt. Darauf beruht ihre Verwendung in der **Bleicherei**. Eine wässerige Lösung der unterchlorigen Säure besitzt eine gelbe Farbe und einen penetranten, an Chlorgas erinnernden Geruch. In wasserfreiem Zustande läfst sich die Säure nicht darstellen, weil sie unter Wasserabspaltung in **Chlormonoxyd** (Unterchlorigsäureanhydrid) Cl_2O übergeht. Das Chlormonoxyd, welches durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf trockenes, gelbes Quecksilberoxyd erhalten wird, bildet ein Gas von braungelber Farbe, welches bei starker Kälte zu einer dunkelgelben, bei etwa -19^0 siedenden Flüssigkeit verdichtet werden kann. Das Chlormonoxyd, besonders das verflüssigte, ist in hohem Grade explosiv: durch Stofs oder Erwärmen detonirt es, im Sonnenlichte zersetzt es sich ohne Explosion in wenigen Minuten in die Elemente:

Chlormonoxyd.

$$2 Cl_2O = 2 Cl_2 + O_2.$$

In Wasser ist das Chlormonoxyd leicht löslich: 1 ccm Wasser nimmt bei 0^0 200 ccm des Gases auf.

Hypochlorite.

Die Salze der unterchlorigen Säure oder **Hypochlorite** werden auch als **Bleichsalze** bezeichnet; im Handel ist das Natriumhypochlorit und das Calciumhypochlorit, ersteres in wässeriger Lösung als **Eau de Labarraque**, letzteres in fester Form in Mischung mit Chlorcalcium als **Chlorkalk**. Namentlich der Chlorkalk findet eine sehr ausgiebige Anwendung in der Bleicherei und zum Desodoriren und Desinficiren; er ist die bequemste Form, in welcher das Chlorgas transportfähig gemacht wird. Wir haben bereits gesehen, wie leicht man aus dem Chlorkalk das Chlorgas wieder entwickeln kann (S. 275), und auch, wie man den Sauerstoff des Chlorkalks für das Laboratorium nutzbar machen kann (S. 79 und 91).

Chlorsäure, $HClO_3$.

Molekulargewicht $HClO_3 = 83,82$. Prozentische Zusammensetzung: 56,83 Prozent Sauerstoff, 41,98 Prozent Chlor, 1,19 Prozent Wasserstoff.

Bildung.

Wenn unterchlorige Säure in wässeriger Lösung unter dem Einflusse des Lichtes zerfällt, so wird nicht sämtlicher Sauerstoff in Gasform entwickelt, sondern ein Teil des Sauerstoffs dient zur Bildung

einer sauerstoffreicheren Verbindung, der **Chlorsäure**. Glatter entsteht die Chlorsäure in Form ihrer Salze, wenn man Hypochloritlösungen kocht; hierbei läfst sich die Entwickelung von Sauerstoffgas fast ganz vermeiden und aller Sauerstoff in Chlorat überführen, z. B.:

$$3\,KClO = KClO_3 + 2\,KCl.$$

Darstellung.

Zur Darstellung der Chlorsäure geht man von dem Kaliumchlorat $KClO_3$ aus, welches infolge seiner grofsen Krystallisationsfähigkeit leicht rein zu erhalten ist. Im Kleinen kann man dieses Salz durch Einleiten von Chlorgas in heifse Kalilauge (1 : 3) erhalten:

$$6\,KOH + 3\,Cl_2 = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O;$$

technisch gewinnt man es nach demselben Principe durch Elektrolyse heifser Chlorkaliumlösungen, wobei man das an der Anode abgeschiedene Chlor mit dem an der Kathode entstehenden Ätzkali direkt in Reaktion bringt. Dieses Kaliumsalz der Chlorsäure verwandelt man in der bei Baryum beschriebenen Weise in das Baryumchlorat $Ba(ClO_3)_2$, zersetzt dieses durch verdünnte Schwefelsäure, dekantirt von dem ausgefällten Baryumsulfat und verdampft die klare Chlorsäurelösung im Vakuum über konzentrirter Schwefelsäure bis zum specifischen Gewicht 1,28; sie enthält dann 40 Prozent $HClO_3$ und entspricht der Formel $HClO_3 + 7\,H_2O$.

Eigenschaften.

Die in der beschriebenen Weise gewonnene Chlorsäure ist eine syrupdicke, sehr saure, geruchlose und farblose Flüssigkeit, die bei dem Versuche, sie weiter zu konzentriren, unter Färbung und Chlorentwickelung sich zersetzt. Auch im Lichte und beim Erwärmen zerfällt die Chlorsäure, wobei sich eine noch sauerstoffreichere und noch wesentlich beständigere Säure des Chlors, die Überchlorsäure, bildet. Tränkt man trockene Leinwand oder trockenes Papier mit der konzentrirten Chlorsäure, so tritt durch die energische Oxydationswirkung Entflammung ein. Die Chlorsäure ist also, obwohl weniger zum Zerfall geneigt als die unterchlorige Säure, doch ein sehr energisches Oxydationsmittel; denn wenn die Chlorsäure einmal zerfällt, wird eine viel gröfsere Sauerstoffmenge disponibel, als bei der unterchlorigen Säure.

Chlorate.

Die Salze der Chlorsäure oder die **Chlorate** unterscheiden sich von den Hypochloriten sehr wesentlich dadurch, dafs ihre wässerigen Lösungen oxydirende Wirkungen nicht ausüben. **Schmelzende** Chlorate sind dagegen aufserordentlich wirksame Oxydationsmittel; ist kein oxydirbarer Stoff in der Schmelze vorhanden, so geben sie, wie wir gesehen haben, ihren Sauerstoff in Gasform ab und verwandeln sich in Chloride (vergl. S. 79 und 90). Wegen ihres hohen Sauerstoffgehaltes vermögen die Chlorate, von denen das Kaliumchlorat das wichtigste ist, die Verbrennung brennbarer Substanzen auch bei Luftabschlufs zu unterhalten. Mischungen brennbarer Substanzen (wie Phosphor, Schwefel, Kohle und Kohlenstoffverbindungen) mit Chloraten brennen daher sehr rasch und explosionsartig ab, sobald die Umsetzung an irgend einer Stelle durch einen Funken oder Stofs eingeleitet wird. Diese Eigenschaft der Chlorate, von welcher man in der Brisanztechnik, in der Feuerwerkerei und Zündwarenfabrikation Gebrauch macht,

gebietet grofse Vorsicht bei ihrer Behandlung. Auch die reinen Chlorate ohne Beimischung brennbarer Substanzen sind keineswegs ungefährlich: bei genügend kräftigem Anstofs (z. B. starke Knallquecksilberzündung) zersetzen sie sich explosionsartig in Chloride und freies Sauerstoffgas.

Überchlorsäure, $HClO_4$.

Molekulargewicht $HClO_4 = 99,70$. Siedepunkt 39° bei 56 mm Druck. Specifisches Gewicht 1,78. Prozentische Zusammensetzung: 63,71 Prozent Sauerstoff, 35,29 Prozent Chlor, 1,00 Prozent Wasserstoff.

Bildung.

Die Überchlorsäure ist die beständigste Oxydationsstufe des Chlors; sie pflegt stets bei der Zersetzung der niederen Oxydationsstufen des Chlors zu entstehen. Erhitzt man z. B. Kaliumchlorat, so lassen sich in der Sauerstoffentwickelung (vergl. S. 79 und 90) deutlich zwei Phasen unterscheiden. Bei 352° beginnt das dünnflüssige, geschmolzene Salz zu schäumen und wird nach einiger Zeit zähflüssig; gleichzeitig hört die Sauerstoffentwickelung auf und der Rest des Sauerstoffs entwickelt sich erst bei viel höherer Temperatur. Unterbricht man die Operation nach der ersten Phase, so zeigt sich, dafs bereits sämtliches Kaliumchlorat verschwunden ist, aber neben Chlorkalium enthält dann die Schmelze ein neues, durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnetes Salz, das **Kaliumperchlorat**, dessen Menge ein wenig gröfser ist, als der Gleichung

$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$$

entspricht.

Darstellung.

Zur Darstellung haltbarer wässeriger Überchlorsäure als analytisches Reagens zersetzt man nach **Caspari** Kaliumperchlorat mit Kieselfluorwasserstoffsäure und destillirt im Vakuum. Durch Destillation von gepulvertem Kaliumperchlorat mit dem vierfachen Gewichte destillirter Schwefelsäure im luftleeren Raume erhält man aber direkt die wasserfreie Säure, welche nach nochmaligem Fraktioniren im Vakuum rein ist (**Erdmann**).

Die wasserfreie Überchlorsäure siedet unter einem Druck von 56 mm unzersetzt bei 39°, erstarrt noch nicht bei —80° und zeigt bei 22° das specifische Gewicht 1,764 (**Vorländer und Schilling**). Sie entzündet Papier oder Holz mit grofser Heftigkeit und löst sich in Wasser unter Zischen mit starker Erhitzung in jedem Verhältnisse. Sie ist aufserordentlich explosiv und zersetzlich; leichter sind ihre Hydrate zu behandeln, welche viel weniger flüchtig sind, bei Temperaturen von etwa 140 bis 200° sieden und sich beim Aufbewahren unbegrenzt lange halten. Das Hydrat $HClO_4 + 1H_2O$ krystallisirt leicht und schmilzt bei 50°. Die Überchlorsäure ist eine sehr starke einbasische Säure, deren Salze sich durch eine aufserordentliche Beständigkeit auszeichnen und durch konzentrirte Salzsäure selbst beim Kochen und Abdampfen zur Trockne weder reduzirt, noch irgendwie verändert werden. Umgekehrt zersetzt die Überchlorsäure die Chloride mit Leichtigkeit: aus einer nicht zu verdünnten Lösung von

Chlorkalium fällt sie sofort einen krystallinischen Niederschlag von Kaliumperchlorat. Diese Reaktion dient sowohl zur Erkennung der Überchlorsäure, als zur Erkennung und Abscheidung des Kaliums, namentlich bei der technischen Analyse der Edelsalze (vgl. bei Kalium und Magnesium). Mit Rubidium und Cäsium liefert die Überchlorsäure noch schwerer lösliche Salze.

Chlordioxyd, ClO_2, und chlorige Säure, $HClO_2$.

Ein in seinen Eigenschaften an das Stickstoffdioxyd erinnerndes gasförmiges Chlordioxyd ClO_2 erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von 20 g Kaliumchlorat mit 90 g krystallisirter Oxalsäure im Wasserbade auf 70°. Es entwickelt sich neben Kohlensäure ein braungelbes Gas, welches sich in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage zu einem explosiven roten Öle verdichtet. Das Chlordioxyd oder Chlorperoxyd siedet bei + 10° und erstarrt bei — 79° zu einer orangeroten, krystallinischen Masse.

In Wasser ist das Chlorperoxyd leicht löslich und scheint damit auch ein krystallisirtes Hydrat zu bilden, dem aber keine sauren Eigenschaften zukommen. Mit wässerigen Alkalilösungen setzt sich das Chlorperoxyd ganz ebenso um, wie das Stickstoffperoxyd:

$$2KOH + 2NO_2 = KNO_2 + KNO_3 + H_2O,$$
$$2KOH + 2ClO_2 = KClO_2 + KClO_3 + H_2O;$$

so erhält man aus Chlorperoxyd neben Kaliumchlorat das **Kaliumchlorit**, ein Salz der in freiem Zustande nicht bekannten, der salpetrigen Säure entsprechenden **chlorigen Säure**. Von den Chloriten ist das Silberchlorit $AgClO_2$ und das Bleichlorit $Pb(ClO_2)_2$, die beide in gelben Schuppen krystallisiren, durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung der Chlorsäure.

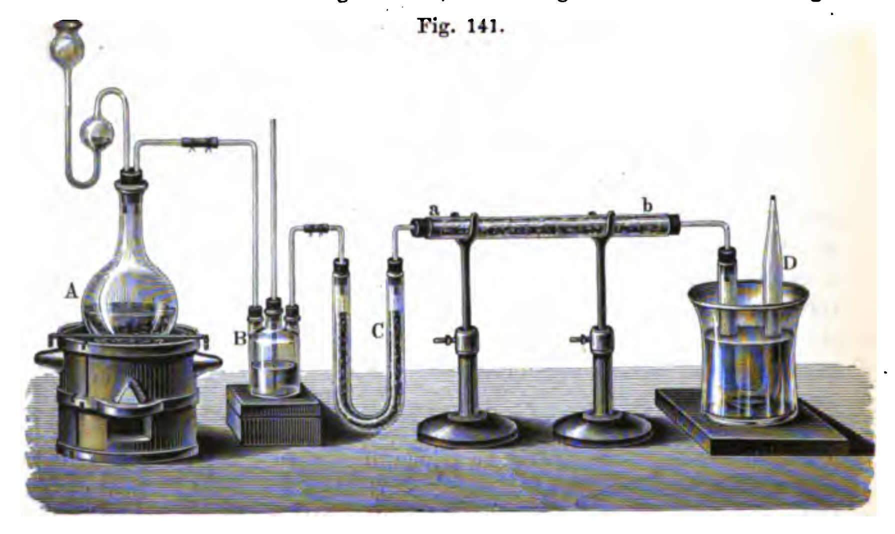
Zur Darstellung der **Chlorsäure** versetzt man eine Auflösung von chlorsaurem Kalium mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure; dadurch wird alles Kalium als Fluorkieselkalium gefällt, die Chlorsäure und überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure bleiben in Lösung. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit Barytwasser, indem man letzteres bis zur alkalischen Reaktion zusetzt, wobei abermals ein Niederschlag entsteht, indem die noch in Lösung vorhandene Kieselfluorwasserstoffsäure als unlösliches Kieselfluorbaryum abgeschieden wird, während das gebildete chlorsaure Baryum in Lösung bleibt. Man filtrirt und verdampft das Filtrat bis zum Auskrystallisiren des chlorsauren Baryums. Letzteres löst man wieder in Wasser auf, und versetzt die wässerige Lösung so lange vorsichtig mit Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Hierauf filtrirt man das gefällte schwefelsaure Baryum ab, und konzentrirt die Auflösung der nun reinen Chlorsäure im Vakuumexsikkator (S. 229) bis zur Syrupkonsistenz.

Zur Darstellung des **flüssigen Chlormonoxydes** dient der Apparat Figur 141 (s. f. S.).

Darstellung des flüssigen Chlormonoxydes.

Man füllt die Röhre *a b* mit gelbem Quecksilberoxyd, das zuvor bei 300 bis 400° entwässert wurde, und läfst, nachdem man an dieselbe ein U-förmiges, in einer Kältemischung stehendes Verdichtungsrohr *D* angefügt und das Rohr *a b* selbst mit Eis umgeben hat, einen langsamen Strom von Chlorgas

Fig. 141.



Darstellung von Chlormonoxyd.

durchstreichen. In *D* sammelt sich das flüssige Chlormonoxyd an, aber nur, wenn jede Temperaturerhöhung aufs Sorgfältigste vermieden wird, da es sich sonst vollständig zersetzen würde. *A* ist das Chlorentwickelungsgefäfs, *B* eine Waschflasche, *C* ein Chlorcalciumrohr.

Experimente zur Erläuterung der heftigen detonirenden Wirkungen der Sauerstoffverbindungen des Chlors.

Der heftigen explosiven Wirkungen halber ist es nicht ratsam, mit den Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff viel zu experimentiren. Folgende Experimente dürften zur Erläuterung dieser Wirkungen genügen:

1. Man reibt einige Decigramm chlorsaures Kalium mit Schwefelblumen in einer erwärmten Reibschale tüchtig zusammen; es erfolgen peitschenknallähnliche Explosionen, die bei zu grofser Menge der Substanzen leicht so heftig sein können, dafs die Reibschale zertrümmert wird. Soll das Experiment sicher gelingen, so müssen Reibschale und die Ingredientien trocken sein, und die Reibschale mufs einen unglasirten Boden besitzen. 2. Man bringt einige Kryställchen von chlorsaurem Kalium mit etwas Schwefel vermengt auf eine harte Unterlage: einen Ambofs oder einen verkehrt gestellten Metallmörser, und schlägt mit dem Hammer darauf, wobei ebenfalls ein starker Knall erfolgt. 3. Man mengt gepulvertes chlorsaures Kalium mit Schwefelblumen und fein gepulverter Holzkohle, wobei man sehr vorsichtig zu Werke gehen mufs, damit durch die Reibung keine Explosion stattfindet, und nähert dem in ein Schälchen gebrachten Gemenge eine Flamme: es erfolgt eine glänzende Verbrennung. 4. Eine solche erfolgt auch, wenn man 1 bis 2 dg zerriebenes chlorsaures Kalium mit etwas Zucker mengt, und zwar, wenn man sehr vorsichtig sein will, durch blofses Zerrühren mit dem Finger oder einer Federfahne auf Papier, das Gemenge in ein Schälchen bringt und nun einen Tropfen konzentrirter Schwefelsäure von einem Glasstabe auf das Gemisch fallen läfst. 5. Eine schiefspulverartige Mischung erhält man durch Vermengen von 28 Teilen gelbem Blutlaugensalz, 23 Teilen

weifsem Rohrzucker und 49 Teilen chlorsaurem Kalium (weifses Schiefspulver). Sie brennt in Berührung mit einem brennenden Körper wie Schiefspulver ab. 6. Man schüttet etwa $7^1/_2$ g krystallisirtes chlorsaures Kalium in ein tiefes, mit Wasser angefülltes Glas, wirft dann einige Stückchen Phosphor zum Salze und läfst hierauf aus einer Pipette, oder einer Trichterröhre, oder einem Stechheber mit enger Ausflufsöffnung Schwefelsäure zu dem Salze fliefsen (Fig. 142).

Fig. 142.



Verbrennen von Phosphor unter Wasser durch Kaliumchlorat.

Unter leichten Erschütterungen entwickelt sich ein grüngelbes Gas, welches sich im Wasser sogleich auflöst und in dem Momente seiner Entwickelung den Phosphor entzündet, der daher unter Wasser mit glänzendem Lichte verbrennt. — In diesem und dem vorhergehenden Versuche ist es das durch die Schwefelsäure aus dem chlorsauren Kalium entwickelte Chlortetroxyd, das hier den Phosphor und dort den Zucker verbrennt. 7. Übergiefst man trockenes chlorsaures Kalium in einer Proberöhre mit konzentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich unter sehr heftiger Einwirkung ein gelbes Gas, das Chlortetroxyd, welches häufig von selbst explodirt. Dieser Versuch erfordert aber sehr grofse Vorsicht, da die Schwefelsäure dabei herausgeschleudert wird.

Erkennung und Bestimmung des Chlors und seiner Verbindungen.

Die Salzsäure erkennt man an ihrem in Salpetersäure unlöslichen Silbersalz und bringt sie als solches zur Wägung. Alle Chlorverbindungen gehen beim Schmelzen mit Ätzkali in Chloride über und können dann in derselben Weise nach dem Ansäuern mit Salpetersäure erkannt und bestimmt werden. Freies Chlor erkennt man aufserdem an der Bläuung von Jodkaliumstärkepapier, Hypochlorite an ihrer energischen Bleichwirkung in alkalischer Lösung, Chlorate daran, dafs die an sich nicht oxydirenden Lösungen beim Ansäuern mit Salzsäure Chlor entwickeln und energische Oxydationswirkungen zeigen. Besonders charakteristisch für Chlorsäure ist folgendes Verhalten: die mit verdünnter Schwefelsäure (nicht Salzsäure) angesäuerte Lösung wird mit Indigokarmin (sogenannte Indigolösung) blau gefärbt. Die Farbe schwindet beim Stehen in der Kälte nicht, wohl aber sofort, wenn man einen Tropfen wässeriger schwefliger Säure zufügt. Die Chlorite unterscheiden sich von den Hypochloriten dadurch, dafs sie durch Arsentrioxyd nicht zerstört werden und daher auch nach Zugabe dieser Substanz noch ihre Bleichwirkungen ausüben. Die Perchlorate endlich sind die einzigen Sauerstoffverbindungen des Chlors, welche beim Kochen und Abdampfen mit konzentrirter Salzsäure nicht verändert werden. Aufser durch ihre schwer löslichen Alkalisalze (S. 289) läfst sich also die Überchlorsäure auch daran erkennen, dafs ein solcher Abdampfrückstand beim Erhitzen auf hohe Temperatur noch Sauerstoff entwickelt und in Chloride übergeht. Freies Chlor titrirt man nach Zusatz von Jodkalium mit Thiosulfat (S. 253).

Verbindungen des Chlors mit Stickstoff und mit Schwefel.

Das Chlor wirkt zwar nicht auf freien Stickstoff, wohl aber auf seine Verbindungen mit Sauerstoff und mit Wasserstoff ein, wobei sich neue Stoffe bilden, welche Stickstoff, Chlor und aufserdem meist noch Sauerstoff oder Wasserstoff enthalten.

Nitrylchlorid.

Das Nitrylchlorid (Nitroylchlorid, Nitroxylchlorid), NO_2Cl, bildet sich durch Vereinigung von Stickstoffperoxyd mit Chlorgas bei höherer Temperatur:

$$2\,NO_2 + Cl_2 = 2\,NO_2Cl.$$

Auch das Stickoxyd vereinigt sich mit Chlorgas direkt nach der Gleichung:

$$2\,NO + Cl_2 = 2\,NOCl$$

Nitrosylchlorid.

zu Nitrosylchlorid $NOCl$, welches noch bequemer aus Bleikammerkrystallen (S. 248) durch Erwärmen mit Kochsalz erhalten wird. Diese beiden Chloride sind als Abkömmlinge der Salpetersäure NO_2–OH und der salpetrigen Säure NO–OH zu betrachten, entstanden durch Eintritt von Chlor für Hydroxyl. Man betrachtet sie daher als die Chloride der Salpetersäure bezw. der salpetrigen Säure. Solche Säurechloride sind dadurch ausgezeichnet, dafs sie mit Wasser meist sehr schnell und lebhaft unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Rückbildung der entsprechenden Säuren reagiren. So geht denn auch das Nitrylchlorid mit Wasser in Salpetersäure, das Nitrosylchlorid in salpetrige Säure über:

$$NO_2Cl + H_2O = HNO_3 + HCl;$$
$$NOCl + H_2O = HNO_2 + HCl.$$

Beide Chloride sind gelbe Gase, bei niederer Temperatur gelbrote Flüssigkeiten: das Nitrosylchlorid erstarrt bei weiterer Abkühlung zu blutroten Krystallen, die bei 65° schmelzen. Das Nitrylchlorid siedet bei $+5^0$, das Nitrosylchlorid bei -8^0.

Königswasser.

Die Oxychloride des Stickstoffs wirken bei Gegenwart von etwas Wasser auf Metalle sehr lebhaft ein. Man macht davon Gebrauch, indem man durch Mischen von Salzsäure mit Salpetersäure ein Lösungsmittel herstellt, welches wegen seines Gehaltes an Nitrosylchlorid und freiem Chlor sehr viele Metalle zu lösen imstande ist. Da auch der „König der Metalle", das Gold, durch diese Mischung leicht gelöst wird, hat sie von den Chemikern des Mittelalters den Namen Königswasser (*aqua regia*) erhalten. Man stellt das Königswasser durch Mischen von 4 bis 6 Teilen konzentrirter Salzsäure mit einem Gewichtsteil Salpetersäure her.

Chlorstickstoff.

Produkte von wesentlich anderm Charakter werden erhalten, wenn man Chlor oder unterchlorige Säure auf Salmiak einwirken läfst.

Während das freie Ammoniak durch Chlor oder unterchlorige Säure in Stickgas verwandelt wird (S. 144 und 151), liefern die Ammoniumsalze bei gleicher Behandlung äufserst explosive Verbindungen, die je nach den Versuchsbedingungen eine wechselnde Zusammensetzung haben, häufig aufser Chlor und Stickstoff auch noch Wasserstoff enthalten, aber unter dem Sammelnamen Chlorstickstoff zusammengefafst werden. Der Stickstoff scheint mit dem Chlor die beiden Verbindungen NCl_3 und NCl_5 zu bilden; der genauen Untersuchung dieser Substanzen stand bis jetzt ihre aufserordentliche Explosivität im Wege; Dulong, der 1811 den Chlorstickstoff entdeckte, verlor dabei ein Auge und drei Finger; auch Davy und Faraday, obwohl mit der Gefährlichkeit dieses Körpers schon bekannt, trugen bei ihren Untersuchungen 1813 nicht unerhebliche Verletzungen davon. Nach Hentschel lassen sich 10prozentige Lösungen des Chlorsticksoffs in Benzol ohne Gefahr behandeln. Zu ihrer Darstellung versetzt man eine mit Chlor gesättigte 5prozentige Ätznatronlösung (1 Liter) mit überschüssiger 10prozentiger Salmiaklösung (100 ccm) und giebt sofort zu der durch in Tröpfchen ausgeschiedenen Chlorstickstoff getrübten Flüssigkeit Benzol (120 ccm). Beim sanften Umschütteln wird der Chlorstickstoff vom Benzol aufgenommen.

Eigenschaften des Chlorstickstoffs.

Chlorstickstoff bildet ein hellgelbes Öl vom specifischen Gewicht 1,7, welches auf viele, namentlich organische Körper energisch chlorirend einwirkt, wobei durch die Reaktionswärme der Rest des Chlorstickstoffs zu heftiger Explosion veranlafst wird. Mit Sicherheit bewirkt Terpentinöl sowie Phosphor eine solche Explosion; aber auch Fettspuren, Staubteilchen u. a. m. können sie leicht hervorrufen; da der Chlorstickstoff aufserdem durch Erhitzen sowie durch Stofs explodirt, so ist er in unverdünntem Zustande sehr gefährlich zu handhaben. Er besitzt einen stechenden Geruch; seine Dämpfe greifen die Augen an und erzeugen bei längerer Einatmung schwere Erkrankungen des Kehlkopfes und der Bronchien. In Wasser ist der Chlorstickstoff ziemlich leicht löslich; er spaltet sich in wässeriger Lösung teilweise wieder in Ammoniak und unterchlorige Säure:

$$NCl_3 + 3\,H_2O = NH_3 + 3\,HOCl.$$

Infolgedessen ist die Wirkung des Chlorstickstoffs in wässeriger Lösung auf Arsentrioxyd dieselbe, wie die von drei Molekülen unterchloriger Säure (S. 285). Weil somit die Reaktion zwischen Salmiak und Natriumhypochlorit umkehrbar ist (vergl. S. 135), wird die Bildung des Chlorstickstoffs aus diesen Substanzen erst dann annähernd vollständig, wenn man der Mischung durch Ausschütteln mit Benzol den bereits gebildeten Chlorstickstoff sogleich entzieht. Beim längeren Stehen mit Wasser zersetzt sich der Chlorstickstoff unter Stickgasentwickelung vollständig; man findet schliefslich nur Salzsäure und etwas salpetrige Säure im Rückstande. Mit Hydrazin bildet der Chlorstickstoff Stickwasserstoffsäure (S. 191).

Chlorschwefel.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Chlor direkt in mehreren Verhältnissen. Die beständigste dieser Verbindungen ist das Schwefelchlorür, $S_2Cl_2 = 134,0$, welches 52,50 Prozent Chlor und 47,50 Prozent Schwefel enthält. Das Schwefelchlorür wird durch Einleiten von Chlorgas in eine Retorte mit geschmolzenem Schwefel dargestellt; es destillirt dabei über und verdichtet sich beim Abkühlen zu einer bei 180° siedenden rotgelben Flüssigkeit von unangenehmem Geruche und dem specifischen Gewicht 1,69. Das Schwefelchlorür ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Schwefel, von dem es bei gewöhnlicher Temperatur 67 Prozent aufnimmt; es findet daher technische Anwendung zum Schwefeln (Vulkanisiren) des Kautschuks. Mit Wasser zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$2\,S_2Cl_2 + 2\,H_2O = SO_2 + 3\,S + 4\,HCl.$$

Schwefelchlorür löst bei niederer Temperatur grofse Mengen von Chlorgas, welche beim Erwärmen der Lösung wieder entweichen. Trotzdem scheint es sich hier nicht nur um eine physikalische Lösung des Gases zu handeln, sondern um eine chemische Vereinigung. Bei 0° gesättigte Lösung von Chlor in Schwefelchlorür hat das specifische Gewicht 1,62 und entspricht in seiner Zusammensetzung einem Schwefeldichlorid SCl_2; sie hat eine dunkelrote Farbe. Bei —25° erhält man eine noch viel chlorreichere Lösung, welche nach der Formel SCl_4 zusammengesetzt ist, also ein Schwefeltetrachlorid darstellt. Die Annahme, dafs in dem Schwefeldichlorid und Schwefeltetrachlorid chemische Verbindungen vorliegen, wird durch den Umstand gestützt, dafs diese Substanzen mit einigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen und mit den Chloriden des Arsens bezw. des Zinns krystallisirende Additionsprodukte bilden. Schwefeltetrachlorid zersetzt sich mit Wasser ohne Schwefelabscheidung:

$$SCl_4 + 2\,H_2O = SO_2 + 4\,HCl.$$

Thionylchlorid.

Das Chlorid der schwefligen Säure, Thionylchlorid, $SOCl_2 = 118,07$, bildet sich aus Schwefeldioxyd sowie aus Calciumsulfit mit Phosphorpentachlorid und ist eine stechend riechende, bei +78° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,676; das Chlorid der Schwefelsäure, Sulfurylchlorid, $SO_2Cl_2 = 134,0$, wird durch Addition von Chlorgas an Schwefeldioxyd dargestellt. Sulfurylchlorid hat ein specifisches Gewicht von 1,67 bei 20° und das Lichtbrechungsvermögen 1,44, siedet bei 69° und dissociirt oberhalb 160° (Pawlewski). Die bequemste Darstellung besteht darin, dafs man das Schwefeldioxyd unter Kühlung mit Eis in ein Gefäfs leitet, welches Kampfer enthält; es bildet sich eine flüssige Mischung beider Substanzen, in welche man nunmehr Chlorgas einleitet; da der Kampfer dabei unverändert bleibt, so kann die Vereinigung sehr grofser Mengen der beiden Gase durch eine kleine Menge von Kampfer vermittelt werden. Ohne eine solche vermittelnde Substanz erfolgt die Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Chlorgas nur im direkten Sonnenlicht. Thionylchlorid wie Sulfuryl-

Sulfurylchlorid.

chlorid zersetzen sich mit Wasser leicht, aber ohne besondere Heftigkeit, unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung der entsprechenden Säuren (schweflige Säure bezw. Schwefelsäure).

Die Schwefelsäure enthält als zweibasische Säure zwei Hydroxyle, von denen im Sulfurylchlorid beide durch Chlor ersetzt sind. Wesentlich andere Eigenschaften, als dieses Chlorid der Schwefelsäure, hat deren Halbchlorid, das Sulfuryloxychlorid oder die Chlorsulfonsäure (Schwefelsäuremonochlorhydrin). Die Chlorsulfonsäure $Cl-SO_2-OH$ zersetzt sich mit Wasser sofort unter sehr heftiger Erhitzung, da ihr der Charakter einer der Schwefelsäure nahestehenden, sehr starken einbasischen Säure zukommt, während dem wasserstofffreien Sulfurylchlorid Säureeigenschaften vollkommen abgehen. Sie bildet sich durch direkte Vereinigung von Schwefeltrioxyd mit Chlorwasserstoff

Chlorsulfonsäure.

$$SO_3 + HCl = Cl-SO_2-OH,$$

und wird durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Oleum von 80 Prozent SO_3 (S. 252) und nachfolgende Destillation gewonnen. Die Chlorsulfonsäure besitzt ein Molekulargewicht von 115,65, enthält 41,20 Prozent Sauerstoff, 30,42 Prozent Chlor, 27,52 Prozent Schwefel, 0,86 Prozent Wasserstoff, siedet bei 158° und besitzt das specifische Gewicht 1,72 bei 18°. Die Chlorsulfonsäure wirkt auf viele wasserstoffhaltige Substanzen sehr stark sulfurirend ein, wie wir dies bereits bei dem Ammoniak gesehen haben (S. 266); namentlich bei solchen organischen Verbindungen, welche durch die einfache Wirkung der Schwefelsäure nicht in Sulfonsäuren umgewandelt werden, macht man von dieser Eigenschaft der Chlorsulfonsäure Gebrauch. Wählen wir als Beispiel einer solchen sulfurirbaren organischen Substanz das Benzol C_6H_6, so verläuft die Reaktion nach folgendem Schema:

$$C_6H_6 + Cl-SO_3H = C_6H_5-SO_3H + HCl,$$

das Benzol löst sich in der Chlorsulfonsäure unter Salzsäureentwickelung auf und beim Eintragen in Wasser erhält man Benzolsulfosäure $C_6H_5-SO_3H$. In der Technik benutzt man statt reiner Chlorsulfonsäure häufig ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure mit geschmolzenem und dann gepulvertem Kochsalz.

Das Chlorid der Pyroschwefelsäure, Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$, bildet sich als Nebenprodukt bei der Darstellung des Phosgens (siehe unten bei Kohlenstoff), siedet bei 146° und bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,82 bei 18°. Da dieses Chlorid keinen Säurecharakter mehr besitzt, so zersetzt es sich mit Wasser nur langsam.

Pyrosulfurylchlorid.

Das Selen bildet mit Chlor ebenfalls mehrere Verbindungen, die aber eine von den entsprechenden Schwefelverbindungen abweichende Beständigkeit besitzen. Das Selenchlorür ist eine braune, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit, das Selentetrachlorid $SeCl_4$ bildet gelbe, ganz beständige Krystalle. Das Chlorid der selenigen Säure $SeOCl_2$ ist eine bei 180° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 2,4, die in der Kälte krystallinisch erstarrt und bei + 10° schmilzt.

Selenchlorür, Selentetrachlorid.

Brom.

Synonyma: Brome (franz.); Bromine (engl.); Бромъ *(brom, russ.).*

Zeichen Br. Atomgewicht Br = 79,34. Molekulargewicht: Br_2 = 158,68. Specifisches Gewicht des Dampfes bei nicht zu hoher Temperatur (Luft = 1) : 5,4 (berechnet für Br_2: 5,5). Specifisches Gewicht des flüssigen Broms bei 0° (Wasser = 1): 3,187.

Vorkommen.

Das Brom findet sich in der Natur sehr verbreitet, aber nirgends in gröfserer Menge. Es begleitet das Chlor und kommt wie dieses nicht in freiem Zustande, sondern nur in Verbindung mit Metallen, in Form von Bromiden vor. So enthalten z. B. die Silbererze von Mexico und von Chile neben Chlorsilber auch Bromsilber und fast in jedem natürlichen Salzwasser, sowohl in allen an Chloriden reichen Mineralwässern, als auch im Seewasser lassen sich stets kleine Mengen von Brom nachweisen. Im Wasser des Oceans beträgt dieser Bromgehalt nur 0,008 Prozent, aber in manchen abgeschlossenen Meeresbecken, z. B. im Toten Meere, findet man erheblich mehr davon. Diese Anreicherung hängt nicht allein mit dem höheren Salzgehalt solcher Becken zusammen, sondern ist dadurch verursacht, dafs Meerwasser zur Krystallisation gelangt ist, wobei sich die verhältnismäfsig schwerer löslichen Chloride abschieden, die Mutterlauge aber mit Bromiden anreicherte. Ähnliche Vorgänge dürften bei vielen Soolquellen und Mineralquellen die Ursache für einen reicheren Bromgehalt sein, wie wir ihn z. B. in der Adelheidsquelle (Heilbrunn in Oberbayern), in den Quellen von Kreuznach (Rheinprovinz), Kissingen (Unterfranken), Bourbonne (Frankreich), Northwich (England), sowie an verschiedenen Stellen Nordamerikas, namentlich in Ohio, finden. Die bromreichsten Salzgemische bilden sich, wenn in der Natur oder in der Industrie die letzten Mutterlaugen vollständig zur Trockne gelangen. — In sehr kleiner Menge scheint das Brom auch im tierischen Körper normal das Chlor in den an Chloriden reichen tierischen Flüssigkeiten zu begleiten; ob dies Vorkommen für den menschlichen Organismus eine wesentliche Bedeutung hat (wie wir dies vom Jod wissen), ist nicht bekannt. Die meisten Seepflanzen und Seetiere enthalten mehr Brom, als dem Bromgehalt des Meeres entspricht.

Darstellung.

Die Darstellung des Broms findet jetzt ausschliefslich in Mitteldeutschland und in Nordamerika statt. In Deutschland lehnt sich diese Fabrikation eng an die Stafsfurter Karnallitindustrie an (vergl. bei Kalium), deren Endlaugen neben sehr viel Chlormagnesium etwa $^1/_3$ Prozent Brom (in Form von Brommagnesium) enthalten, welches durch Chlorgas in Freiheit gesetzt wird.

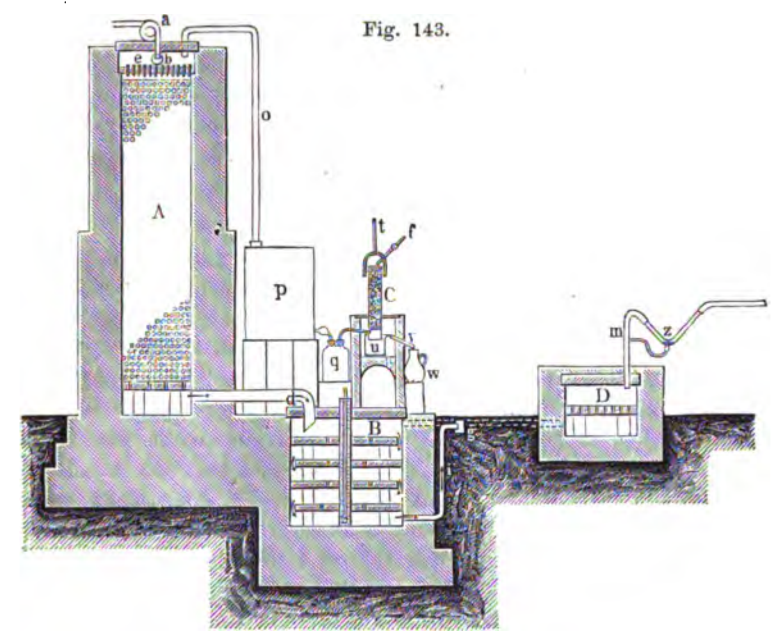
Einen Apparat, welcher für die Aufarbeitung solcher bromhaltigen Chlormagnesiumlaugen bestimmt ist, zeigt die Figur 143. Der Prozefs beruht auf der Einwirkung von Chlor auf die bromhaltige Mutterlauge und

verläuft kontinuirlich. Durch *a* tritt die Chlormagnesiumlauge ein, strömt über die Sandsteinscheibe *b* und verteilt sich durch die durchbohrte Platte *e* gleichmäſsig über die ganze Fläche des mit Kugeln angefüllten Turmes *A*. Hier findet die Bromentwickelung statt:

$$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2.$$

Die zersetzte Lauge flieſst durch das Rohr *d* ab und wird durch einen Dampfstrom von den letzten gelösten Mengen Chlor und Brom befreit.

Fig. 143.



Darstellung von Brom aus Chlormagnesiumlaugen.

Diesem Dampfstrome, welcher durch das weite Rohr *d* in den Turm *A* aufsteigt, gesellt sich frisches Chlorgas bei, welches in dem Generator *D* entwickelt wird. Das freie Brom entweicht durch das Rohr *o* dampfförmig und kondensirt sich zugleich mit Wasser gröſstenteils in dem Kondensationstopfe *p*; die hier noch entweichenden Dämpfe werden in dem mit feuchten Eisenfeilspänen gefüllten Gefäſse *C* absorbirt.

An Stelle von Chlorgas kann auch eine Mischung von Schwefelsäure und Braunstein verwendet werden, um das Brom aus den Laugen in Freiheit zu setzen; diese Substanzen pflegte man früher immer anzuwenden, wenn es sich darum handelte, aus den Mutterlaugen von der Kochsalzgewinnung aus Meerwasser [1]) oder von der Badesalzdarstellung aus Mineralquellen, oder auch von der Jodgewinnung aus Tang-Aschen das Brom in kleinerem Maſsstabe abzuscheiden. Diese kleinen Betriebe sind indeſs jetzt gröſstenteils verschwunden.

[1]) Eine derartige Saline mit Gewinnung von Brom als Nebenprodukt bestand z. B. auf der Nordseeinsel Wangeroog.

Eigenschaften.

Das Brom ist eine tief rotbraune, in dicken Schichten fast schwarz, in sehr dünnen Schichten und bei durchfallendem Lichte hyazinthrot erscheinende Flüssigkeit von sehr unangenehmem, chlorähnlichem, aber doch eigentümlichem Geruch, scharfem, schrumpfendem Geschmack und sehr ätzender Beschaffenheit. Es siedet bei 63° und geht in einen gelbroten Dampf über, welcher bis zu einer Temperatur von etwa 300° fast ausschliefslich aus Molekülen Br_2 besteht. Bei höherer Temperatur sind diese zweiatomigen Moleküle unbeständig; sie beginnen zu dissociiren (vergl. S. 41) und bei Weifsglut nimmt der Bromdampf bereits ein so anomal grofses Volumen ein, dafs 40 Volumprozente dieses heifsen Dampfes aus den einatomigen Molekülen Br bestehen müssen. Auch bei niederer Temperatur lassen sich die zweiatomigen Moleküle des Bromdampfes nach der Gleichung

$$Br_2 = 2\,Br$$

spalten, wenn man den Dampf der Einwirkung des Lichtes oder des Induktionsfunkenstromes aussetzt; indessen erreicht hier die Dissociation weniger hohe Beträge. Die Farbe des flüssigen Broms, welches sich auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch verflüchtigt (seine Dampftension beträgt bei 18° bereits 153 mm Quecksilberdruck), hellt sich beim Abkühlen merklich auf, bis das Brom zu einer blätterig-krystallinischen Masse erstarrt. Der Erstarrungspunkt wird aufserordentlich verschieden gefunden, je nach der Reinheit des Broms. Der Schmelzpunkt ganz reinen Broms liegt bei — 7°, aber schon geringfügige Verunreinigungen drücken ihn aufserordentlich stark herab.

Löslichkeit; Bromhydrat.

In Wasser ist Brom ziemlich schwer löslich. Die wässerige gesättigte Lösung, die etwa 3 Prozent Brom enthält, ist gelb und wird am Lichte unter Bildung von Bromwasserstoff ganz analog dem Chlorwasser zersetzt. Mit Wasser von einer Temperatur unter + 4° in Berührung, bildet das Brom ein rotes, krystallinisches Hydrat, welches erst bei + 15° bis 20° zersetzt wird und sonach beständiger ist, als das Chlorhydrat (S. 272); seine Zusammensetzung ist anscheinend eine schwankende. In Salzsäure ist das Brom reichlicher löslich als in Wasser: 100 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,15 lösen bei 12° 36 g Brom. Mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform und verflüssigtem Schwefeldioxyd ist das Brom in jedem Verhältnisse mischbar.

Chemisches Verhalten.

Das Brom hat in chemischer Hinsicht eine aufserordentlich grofse Ähnlichkeit mit dem Chlor und vereinigt sich gleich diesem mit vielen Metalloiden und den meisten Metallen leicht, bisweilen unter Feuererscheinung; doch ist das Brom in den so entstehenden Verbindungen meist weniger fest gebunden, als das Chlor in den Chloriden. Die Metallbromide, welche im Aussehen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen eine grofse Ähnlichkeit mit den Chloriden besitzen, werden daher durch freies Chlor leicht zersetzt:

$$2\,AgBr + Cl_2 = 2\,AgCl + Br_2.$$

Von diesem Verhalten der Metallbromide macht man Gebrauch bei der Darstellung des Broms (vergl. oben). Was die Löslichkeit der Bromide anbetrifft, so ist diese der Löslichkeit der Chloride ähnlich, aber nicht gleich. Die Chloride des Bleies und des Silbers gelten für unlöslich, ebenso deren Bromide. Vergleicht man aber diese Salze mit einander genauer, so zeigt sich, dafs sie alle eine gewisse Wasserlöslichkeit besitzen: diese ist bei den Bromiden noch viel geringer, als bei den Chloriden. Die Chloride der Alkalimetalle sind leicht löslich, ihre Bromide noch leichter löslich; die Chloride des Magnesiums und Calciums sind zerfliefslich, ihre Bromide noch zerfliefslicher.

Unterschiede der Bromide von den Chloriden.

Auch das Brom hat, wie das Chlor, grofse Neigung, sich mit Wasserstoff zu verbinden, und wirkt daher auf organische Substanzen bei Wasserausschlufs meist substituirend (bromirend), bei Gegenwart von Feuchtigkeit aber oxydirend ein. Infolgedessen wirkt das Brom auch desinfizirend und bleichend, letzteres freilich in geringerem Mafse als das Chlor. So bildet das Brom z. B. mit Stärkemehl eine charakteristische orangerote Verbindung, so dafs also alle stärkemehlhaltigen organischen Stoffe durch Brom nicht gebleicht, sondern orangerot gefärbt werden.

Die physiologischen Wirkungen des flüssigen Broms, des Bromwassers und des Bromdampfes sind äufserst heftige, da freies Brom infolge seiner grofsen Reaktionsfähigkeit stark ätzend wirkt. Viel milder ist die Wirkung der Bromide, bei denen diese Ätzwirkung fehlt. Bromide können in ziemlich grofsen Dosen eingenommen werden und zeigen eine specifische Bromwirkung, die bei der Aufnahme von freiem Brom in den Organismus wegen der kolossalen Ätzwirkung kaum beobachtet werden kann. Diese specifische Bromwirkung besteht in einer Herabsetzung der Nerventhätigkeit und Gehirnthätigkeit, welche zum Schlafe disponirt. Diese Wirkungen, welche, wenn auch in weniger auffallender Weise, durch Eingabe von Chloriden in grofsen Mengen (Seebäder, Salzluft) ebenfalls erzielt werden können, sind zweifellos bei den Verbindungen des Broms in viel stärkerem Mafse ausgeprägt, als bei denjenigen des Chlors, wenigstens wenn wir von den organischen Chloriden (Chloräthyl, Chloroform) absehen.

Physiologische Wirkung: Ätzwirkung freien Broms.

Specifische sedative Wirkung der Bromide.

Von Brom werden überhaupt im Jahre etwa 900 Tonnen erzeugt, davon zwei Drittel in den Kaliwerken Mitteldeutschlands. Die Kalifabriken und Kalisalzbergwerke in Stafsfurt-Leopoldshall, Neu-Stafsfurt, Bernburg, Westeregeln, Aschersleben und Vienenburg sind gegenwärtig die einzigen Fabrikationsstätten von Brom in Europa. Der Absatz dieser Bromfabriken für 1896 betrug $470^1/_2$ Tonnen, im Jahre 1897 $490^1/_2$ Tonnen; die Produktion könnte noch wesentlich erhöht werden, wenn der Bedarf an Brom wüchse. Im Übrigen existirt eine Bromfabrikation nur noch in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, welche sich erst in den letzten Jahren nach dem Vorbilde der deutschen Fabriken einigermafsen entwickelt hat.

Produktion.

Brom kann nur in Glasflaschen versandt werden, was bei der aggressiven Natur dieser Flüssigkeit mit grofsen Unbequemlichkeiten

Versand und Verwendung.

verbunden ist. Die Hauptmenge des Broms, welche als Ausgangsmaterial für Bromnatrium und Bromkalium dienen soll, wird daher am Fabrikationsorte schon in festes wasserhaltiges Bromeisen übergeführt, welches gefahrlos versandt werden kann. Wo Brom als Desinfektionsmittel verwendet werden soll, bringt man es nach Frank auch dadurch in eine handliche feste Form, dafs man das flüssige Brom von poröser Kieselsäure (natürlichem Kieselgur) aufsaugen läfst und dieses „feste Brom" (*Bromum solidificatum*) in Stangenform in den Handel bringt. Eine grofse Menge von Brom wird aber in Form von Bromiden (Natriumbromid, Kaliumbromid, Rubidiumbromid) als Beruhigungsmittel genossen. Ferner ist der Verbrauch für photographische Trockenplatten (Bromsilbergelatineplatten), sowie für organische Brompräparate nennenswert. Diese organischen Brompräparate (Bromoform, Bromäthyl, bromirte Phtaleïne) finden in der Chemie der Farbstoffe und der medizinischen Präparate teils als Zwischenprodukte, teils als Endprodukte Anwendung.

Bromum solidificatum.

Experimente.

Um die Flüchtigkeit des Broms zu zeigen, giebt man einen Tropfen davon in einen grofsen leeren Glaskolben von weifsem Glase, wobei sich derselbe sehr rasch mit Bromdampf erfüllt. Läfst man Bromdampf auf Stärkekleister einwirken, der sich in einer Proberöhre befindet, so nimmt die Stärke eine schön orangerote Färbung an. Um endlich zu zeigen, dafs das Brom aus seinen Metallverbindungen durch Chlor ausgetrieben wird, leitet man in eine wässerige Lösung von Bromkalium oder Bromnatrium Chlorgas, wodurch die Flüssigkeit eine gelbe Farbe von aufgelöstem freiem Brom annimmt. Schüttelt man hierauf mit Äther, so nimmt er das Brom auf, färbt sich daher orange und die untenstehende Flüssigkeit wird farblos. Auf diese Weise kann das Brom in allen löslichen Brommetallen nachgewiesen werden, wobei man sich anstatt des Chlorgases auch des Chlorwassers bedienen kann, welches man in nicht zu grofsem Überschusse der zu untersuchenden Lösung zugiebt. Ferner übergiefst man etwas Bromnatrium in einem trockenen Reagirrohre mit konzentrirter Schwefelsäure und beobachtet die bei gelindem Erwärmen auftretenden Erscheinungen (vergl. S. 303 und 310).

Nachweis.

Prüfung und Reinigung.

Das käufliche Brom enthält meist Chlor (in Form von Chlorbrom), welches durch Rektifikation über etwas Bromeisen oder Bromkalium sehr vollständig entfernt werden kann. Schwer ist dagegen ein jodhaltiges Brom zu reinigen; ein solches wird am besten verworfen, da die Kaliindustrie stets absolut jodfreies Brom zu liefern imstande ist, weil Jod in ihren Ausgangsmaterialien ganz fehlt. Organische Substanzen im Brom erkennt man durch Lösen in Natronlauge, wobei sie in bromoformartig riechenden Tropfen zurückbleiben; durch sorgfältige Rektifikation sind sie als schwerer flüchtig zurückzuhalten.

Geschichtliches.

Das Brom wurde 1826 von Balard in Montpellier in den Mutterlaugen der Meerwasserindustrie aufgefunden, später aus Kelp (vergl. bei Jod) als Nebenprodukt des Jods, aus Salinenmutterlaugen und dann erst aus Meerwassermutterlaugen technisch dargestellt. 1864 nahm Frank die Verarbeitung der Carnallit-Endlaugen in Angriff; diese Stafsfurter Methode ist zur Verarbeitung bromreicher Salinenmutterlaugen auch nach Nordamerika übertragen worden.

Bromwasserstoff, HBr.

Synonyma: Acidum hydrobromicum; Acide hydrobromique (franz.); Hydrobromic acid (engl.); Бромисто-водородная кислота *(bromisto-wodorodnaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht HBr = 80,34. Schmelzpunkt — 87°, Siedepunkt — 73°. Absolutes Gewicht: 1 Liter wiegt unter Normalbedingungen 3,6167 g. Prozentische Zusammensetzung: 98,76 Prozent Brom, 1,24 Prozent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm enthalten 50 ccm Wasserstoff und 0,3572 g Brom.

Bildung. Bromwasserstoff bildet sich in derselben Weise wie Chlorwasserstoff durch Vereinigung von Brom mit Wasserstoff, durch Einwirkung von Brom auf Kohlenwasserstoffe (am besten bei Gegenwart von Eisenbromür):

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Brom}}{2\,Br_2} = \underset{\text{Dibrombenzol}}{C_6H_4Br_2} + \underset{\text{Bromwasserstoff}}{2\,HBr},$$

und durch Zersetzung von Bromiden durch wenig Wasser:

$$PBr_5 + H_2O = POBr_3 + 2\,HBr.$$

Auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromide bildet sich Bromwasserstoff, das Gas läſst sich aber auf diese Weise nicht darstellen, weil es sich in verdünnter Schwefelsäure sehr leicht auflöst, auf konzentrirte aber im Gegensatze zum Chlorwasserstoff chemisch einwirkt (vergl. S. 310).

Darstellung von Bromwasserstoffgas. Zur Darstellung des Bromwasserstoffgases bedient man sich des in Figur 144 abgebildeten Apparates. In den Kolben giebt man 100 g trockenes Benzol und einige Gramm wasserfreies Eisenbromür (in Ermangelung von Eisenbromür kann man auch sehr feines Eisenpulver oder Aluminiumpulver anwenden) und läſst durch den zu einer feinen Spitze ausgezogenen Hahntrichter allmählich 135 ccm Brom eintropfen. Die Mischung erwärmt sich sofort und muſs daher, damit kein Benzol oder Brom überdestillirt, in kaltes Wasser eingestellt werden; ist erst die Hälfte des Broms zugetropft (Bildung von Monobrombenzol), so verläuft die Reaktion so ruhig, daſs diese Vorsicht nicht mehr notwendig ist. Um das in sehr gleichmäſsigem Strome entwickelte Gas von mitgerissenen Benzoldämpfen und Bromdämpfen vollständig zu befreien, dient das an den Kolben angeschlossene U-Rohr (Figur 144). Die erste Hälfte dieses Rohres wird mit Eisenbromid, $FeBr_3$, angefüllt, die zweite mit

Fig. 144.



Darstellung von Bromwasserstoffgas.

Anthracen, einem festen Kohlenwasserstoffe. Das Eisenbromid bindet sofort etwa übergehendes Benzol, das Anthracen dagegen jede Spur von Bromdampf, welche das Gas gelblich färbt.

Darstellung wässeriger Bromwasserstoffsäure.

Zur Darstellung wässeriger Bromwasserstoffsäure leitet man das Gas in einen Kolben und giebt mit Hülfe einer Spritzflasche nach und nach kleine Mengen von Wasser hinzu; in dieser Weise vermeidet man das Zurücksteigen des Wassers in den Entwickelungsapparat, welches unfehlbar eintritt, wenn man das Gasleitungsrohr direkt in reines Wasser eintauchen läfst. Um eine ganz konzentrirte wässerige Lösung des Gases zu erhalten, mufs man den Kolben in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz abkühlen; bei so niederer Temperatur nimmt das Wasser aufserordentlich grofse Mengen des Gases auf.

Verdünnte wässerige Lösungen von Bromwasserstoff lassen sich auch einfach dadurch erhalten, dafs man flüssiges Brom mit dem zehnfachen Gewichte Wasser übergiefst, in die Mischung Schwefelwasserstoffgas bis zur Entfärbung einleitet, zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs zum Sieden erhitzt und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt:

$$Br_2 + H_2S = 2HBr + S.$$

Ältere, weniger empfehlenswerte Methoden zur Darstellung von Bromwasserstoff sind: Zersetzung von Bromiden mit konzentrirter Phosphorsäure:

$$NaBr + H_3PO_4 = HBr + NaH_2PO_4;$$

Einwirkung von Brom auf roten Phosphor bei Gegenwart von wenig Wasser:

$$2P + 5Br_2 + 6H_2O = 10HBr + 2HPO_3;$$

Einwirkung von Brom (10 ccm) auf Natriumsulfit (60 g) und wenig Wasser (10 ccm):

$$Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HBr;$$

endlich Destillation von Bromnatrium (50 g) mit einer Mischung von Schwefelsäure (50 g) und Wasser (25 ccm); nach der letzten Methode kann nur eine wässerige Säure erhalten werden.

Eigenschaften.

Das Bromwasserstoffgas unterscheidet sich von dem ihm sehr ähnlichen Chlorwasserstoff zunächst durch seine Schwere. Auch die wässerige Säure ist durch ein sehr hohes specifisches Gewicht ausgezeichnet. Eine 10 prozentige Säure hat bereits das specifische Gewicht 1,075, eine 20 prozentige 1,16, eine 30 prozentige 1,25, eine 40 prozentige 1,39 und die bei Zimmertemperatur gesättigte Säure, welche nahezu 50 Prozent Bromwasserstoff enthält, ist mehr als $1\frac{1}{2}$ mal so schwer als Wasser (specifisches Gewicht 1,52). Die in der Kälte mit dem Gase gesättigte Säure (vergl. oben) ist noch erheblich reicher an Bromwasserstoff, enthält bei einem specifischen Gewichte 1,78 im Kubikcentimeter 1,46 g Bromwasserstoff und entspricht annähernd der Formel:

$$HBr + H_2O \text{ (berechnet 82,0 Prozent HBr).}$$

Erwärmt man eine solche konzentrirte Säure, so verhält sie sich analog der konzentrirten Salzsäure (S. 282); sie giebt Bromwasserstoffgas ab und siedet dann konstant bei 126°. Die bei dieser Temperatur übergehende Säure enthält 48,2 Prozent HBr und zeigt ein specifisches Gewicht von 1,49 bei 14°, ist aber keine chemische Verbindung, was schon daraus hervorgeht, dafs die Zusammensetzung des Destillates

eine andere wird, sobald man, statt unter dem Normaldrucke von 760 mm, bei vermindertem oder erhöhtem Drucke destillirt. In der Kälte scheidet die konzentrirte Bromwasserstoffsäure bisweilen ein Hydrat vom Schmelzpunkt — 11° krystallinisch ab, welches der Zusammensetzung $HBr + 2H_2O$ entspricht.

Physikalische Konstanten des Bromwasserstoffgases.

Auch das wasserfreie Bromwasserstoffgas läfst sich in fester und flüssiger Form erhalten; der Schmelzpunkt liegt aber bereits bei — 87°, der Siedepunkt bei — 73°.

Chemisches Verhalten.

Das Gas wie die wässerige Säure röten Lackmuspapier selbst in gröfster Verdünnung sehr energisch und gleichen in chemischer Hinsicht der Salzsäure so vollkommen, dafs es nur nötig ist, die wenigen Punkte hervorzuheben, in denen sich die Bromwasserstoffsäure von der Chlorwasserstoffsäure unterscheidet. Entsprechend dem höheren Molekulargewichte des Bromwasserstoffs verbraucht eine Bromwasserstoffsäure zur Neutralisation eine viel geringere Alkalimenge, als eine Salzsäure von gleichem specifischem Gewicht. Ferner neigt die Bromwasserstoffsäure zur Gelbfärbung, da sie reduzirende Eigenschaften besitzt und durch Abgabe von Wasserstoff an reduzirbare Substanzen leicht der Zersetzung anheimfällt, wobei sich freies Brom bildet. Auch die Verbindungen der Bromwasserstoffsäure mit Basen, welche unter Wasseraustritt entstehen, die Bromide der Metalle, sind öfters gefärbt, im Gegensatz zu den meist ganz farblosen Chloriden. So hat z. B. das Bromsilber eine deutlich gelbliche Färbung, während Chlorsilber im reinen Zustande vollkommen weifs ist. Gegen Chlorgas oder Chlorwasser verhält sich die freie Bromwasserstoffsäure genau so, wie die Metallbromide (S. 297), sie wird zersetzt nach der Gleichung:

$$2HBr + Cl_2 = 2HCl + Br_2.$$

Auch konzentrirte Schwefelsäure oxydirt den Bromwasserstoff zu freiem Brom (vergl. S. 310):

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2 + 2H_2O.$$

Dies ist der Grund, weshalb man Bromwasserstoffgas nicht aus Bromiden mit Schwefelsäure darstellen kann (S. 300).

Verbindungen des Broms mit Sauerstoff und mit Hydroxyl.

Während die Verbindung des Broms mit Wasserstoff weniger beständig ist als die Salzsäure, sind die Oxysäuren des Broms, obwohl im Übrigen in der Zusammensetzung wie im Verhalten den entsprechenden Chlorverbindungen analog, nicht in dem Mafse zum Zerfall geneigt. Das Brom hat eine etwas stärkere Affinität zum Sauerstoff als das Chlor.

Unterbromige Säure.

Durch Einwirkung von Brom auf Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Wasser erhält man eine ungefähr 8 prozentige Lösung von unterbromiger

Säure, welche sich im luftverdünnten Raume bei etwa 40° ohne Zersetzung destilliren läfst. Ihre Alkalisalze entstehen leicht durch Lösen von Brom in kalter Alkalilauge und finden in der analytischen Chemie als Oxydationsmittel (z. B. zur Überführung von Chromhydroxyd in Chromsäure), in der organischen Chemie als Bromirungsmittel (Darstellung von Eosin aus Uranin von Zimtsäure und Bromoform aus Benzalaceton), in der Textilindustrie hier und da auch als Bleichmittel Verwendung.

Bromsäure.

Chlormonoxyd oxydirt Brom bei Gegenwart von Wasser zu Bromsäure $HBrO_3$, welche aber im wasserfreien Zustande nicht bekannt ist, in wässeriger 50 prozentiger Lösung eine farblose, geruchlose, stark saure und stark oxydirende Flüssigkeit darstellt. Ihre Salze entstehen, aufser durch Erhitzen der Hypobromite, auch beim Schmelzen von Bromiden mit Chloraten:

$$KBr + KClO_3 = KCl + KBrO_3;$$

diese Umsetzung zeigt recht deutlich, dafs das Brom eine gröfsere Neigung zur Verbindung mit Sauerstoff hat, als das Chlor. Die Bromate sind recht beständig und zeigen keine Neigung, in Perbromate überzugehen; die Überbromsäure ist daher eine kaum bekannte Verbindung.

Brom mit Stickstoff, Schwefel, Selen und Chlor.

Bromstickstoff.

Brom bildet mit Ammoniaksalzen bei Gegenwart von Wasser, ebenso wie das Chlor, explosive Verbindungen. Auch durch Einwirkung einer wässerigen Lösung von Bromkalium auf Chlorstickstoff wird ein explosives dunkelrotes Öl erhalten, dessen Dampf die Schleimhäute stark angreift; man spricht dieses Öl als Bromstickstoff an. Harmloserer Natur sind die Verbindungen des Broms mit Stickoxyd und Stickstoffdioxyd, das Nitrosylbromid $NOBr$ (Siedepunkt — 2°) und das Nitrylbromid NO_2Br, dunkle, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten.

Bromschwefel.

Schwefel löst sich in flüssigem Brom unter geringer Wärmeentwickelung; die tiefrote Flüssigkeit siedet nicht konstant, aber die bei etwa 200° übergehenden Partien entsprechen der Zusammensetzung SBr. Sehr lebhaft, unter starker Erhitzung wirkt Selen auf das Brom ein. Das Selenbromür $SeBr$ ist eine dunkle, nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit, das Selentetrabromid $SeBr_4$ krystallisirt dagegen aus Schwefelkohlenstoff in orangeroten Krystallen.

Chlorbrom.

Leitet man Chlorgas bei 0° in flüssiges Brom ein, so bildet sich Chlorbrom der Zusammensetzung $BrCl$ als eine rotbraune, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche in der Farbe lange nicht so dunkel ist, als freies Brom. Bei + 10° dissociirt das Chlorbrom.

Jod.

Synonyma: Jodum (lat.); Iode (franz.); Iodine (engl.); Іодъ *(iod, russ.).*

Zeichen J. Atomgewicht: J = 125,89. Molekulargewicht: $J_2 = 251,78$. Specifisches Gewicht des festen Jods bei 17° (Wasser = 1): 4,95. Dampfdichte (Luft = 1): 8,65 bei mittlerer Temperatur, 5,0 bei 1500° (berechnet für J_2 8,77, für J 4,4).

Vorkommen.

Das Jod ist ein ungemein verbreitetes Element, findet sich jedoch, abgesehen von einer Quelle Woodhall Spa bei Lincoln (Vereinigte

Staaten), welche von freiem Jod braun gefärbt ist, anscheinend nie in freiem Zustande. Nirgends tritt das Jod in sehr reichlichen Mengen auf, und gerade diejenigen Mineralien, welche wie das Jodsilber, Jodquecksilber, Jodblei einen hohen prozentischen Jodgehalt besitzen, kommen wegen ihrer aufserordentlichen Seltenheit als Quelle für die Bereitung des Jods gar nicht in Frage. Hervorragend durch ihren Gehalt an Jodaten (durchschnittlich 0,05 Prozent J) sind die Natronsalpeterlager in Chile und Peru. Von gesteinsbildenden Mineralien, in denen kleinere Jodmengen aufgefunden worden sind, sind z. B. die Steinkohlen, der Kalkstein bei Lyon, der bituminöse Liasschiefer in Württemberg zu nennen.

Fast in jedem Steinsalze lassen sich Spuren von Jod nachweisen, daher wurde es auch in vielen Salzsoolen und in unzähligen Mineralwässern, meist aber nur in sehr winzigen Mengen, aufgefunden. Balard hat das Jod im Mittelmeer, Pfaff in dem Wasser der Ostsee nachgewiesen.

Davy und andere namhafte Naturforscher hatten bei den diesbezüglichen Untersuchungen von Meerwasser kein positives Ergebnis erhalten können und im ersten Viertel des 19. Jahrhunderts befand man sich gegenüber der Frage nach dem Ursprunge des Jodgehaltes der *Fucus*- und *Ulva*-Arten, sowie vieler anderer Seegewächse, ebenso der Spongien, Austern und sonstiger tierischer Meeresprodukte (z. B. Leberthran), in grofser Ungewifsheit. Man höre Berzelius: „Dafs sich Jod, als einer der einfachen Körper betrachtet, in organischen Körpern findet, ohne in denjenigen zu sein, von welchen jene zu ihrem Wachstum die Urstoffe nehmen, verdient gewifs der Gegenstand genauer Untersuchungen zu werden.“

Die leicht löslichen Jodverbindungen des Meerwassers reichern sich merkwürdigerweise in den Tangen und Schwämmen an (vergl. das analoge Verhalten des Broms, S. 296). Erst im Jahre 1895 ist durch die Untersuchungen von Vogel, W. Marshall und Fr. Hundeshagen die Ursache davon bekannt geworden. Es hat sich herausgestellt, dafs das Jod der Meeresorganismen in Form komplexer jodhaltiger Kohlenstoffverbindungen aufgespeichert wird. Gewisse seltene Spongien — sogenannte Jodospongien — sämtlich tropische oder subtropische Hornschwämme aus den Familien der Aplysiniden und Spongiden, weisen nach den Analysen von Hundeshagen den hohen Jodgehalt von 8 bis 14 Prozent auf und sind reich an „Jodospongin“, einer organischen Verbindung, die bei der Spaltung Tyrosin liefert und den Albuminoiden zugerechnet wird.

In dem Mafse, als man die Bedeutung des Jods als Heilmittel erkannte, stieg auch das Interesse an dem Nachweise des Jods in der belebten und unbelebten Natur. Die Runkelrübe, die sich in mancher Beziehung als Feinschmecker erwiesen hat[1]), ja selbst das Holz der

[1]) Die Rübe vermag auch andere seltene Elemente aufzuspeichern, die sich im gedüngten Boden in minimalen Mengen vorfinden. Nachgewiesen ist dies vom Rubidium und vom Vanadin.

Waldbäume und die daraus gewonnene Pottasche (Fehling), auch mancher Torf zeigten bei genauer Prüfung etwas Jod. Auch in einigen Vertretern der Süfswasserfauna (Frosch, Krebse) und dem Sekret eines Tausendfufses, nämlich dem gelben Safte des *Julus foetidissimus*, fand man das schwere Halogen.

Den Höhepunkt erreichte die Jagd nach dem Jod um die Mitte unseres Jahrhunderts, als Marchand und fast gleichzeitig Chatin es im süfsen Wasser, im Regenwasser, sowie im Schnee gefunden haben wollten, und Chatin sogar an das kühne Unternehmen ging, den Jodgehalt der Luft quantitativ zu bestimmen. Nach seinen Angaben enthält die Luft von Paris in 4 cbm $^1/_{500}$ mg Jod, die vom Menschen eingeatmete Luft nur den fünften Teil dieses winzigen Betrages, die Luft gewisser abgeschlossener, waldreicher Gebirgsthäler (in denen die Vegetation das Jod absorbirt) hingegen keine Spur Jod. Die Angaben Chatin's machten das allergröfste Aufsehen wegen der weitgehenden Schlüsse, die sich aus seinen Resultaten ziehen liefsen und die er 1851 in „die Lehre vom normalen Jod" zusammenfafste. Bald aber mehrte sich die Zahl derjenigen, welche nicht imstande waren, die von Chatin angegebenen Befunde zu bestätigen, seine Gegner gewannen die Oberhand und zehn Jahre später galt es für ausgemacht, dafs Chatin ein unzuverlässiger Beobachter sei, dessen Angaben keinerlei Berücksichtigung verdienten. Als nun aber, ein halbes Jahrhundert später, durch die Beobachtungen Baumann's (siehe unten) die Angaben Chatin's in einem ganz neuen Lichte erschienen, sind sie wiederholt und bestätigt worden. Gautier fand 1899 Jod in der Luft, aber nicht in Form von Jodiden, sondern als jodhaltige organische Materien, in Form von Sporen. Auch Meerwasser enthält nach seinen Untersuchungen gar kein Jodnatrium, wohl aber 2,3 bis 2,4 mg organisches Jod im Liter, und zwar 1,8 mg gelöst, den Rest suspendirt.

Nachdem bereits seit einigen Jahren die heilkräftigen Wirkungen des Genusses der Schilddrüse (*Thyreoidea*) den Gegenstand eifrigen Studiums bilden, namentlich seitdem Emminghaus und Reinhold dieses Organ mit Erfolg gegen Kropf eingegeben haben, hat E. Baumann im Jahre 1895 den wirksamen Bestandteil der Hammelschilddrüse isolirt. Dieser wirksame Stoff ist in der Drüse nur zu etwa 0,2 Prozent enthalten und zeigt die Eigenschaften eines Phenols; er löst sich in Natronlauge und wird durch Säuren wieder gefällt. Bemerkenswert ist seine grofse Beständigkeit gegen siedende 10prozentige Schwefelsäure, die Intensität seiner physiologischen und pharmakologischen Wirkung (Dosis wenige Milligramme) und vor Allem sein sehr beträchtlicher Jodgehalt, der zu der Benennung Thyrojodin Veranlassung gegeben hat. Ein mehrfach gereinigtes Thyrojodin gab bei der Analyse 9,3 Prozent Jod. Das Thyrojodin kommt mit Milchzucker verdünnt in den Handel. Das Medikament ist so eingestellt, dafs sein Jodgehalt (0,03 Prozent) etwa dem mittleren Jodgehalt frischer Schilddrüsen entspricht.

Der Thyrojodingehalt der Schilddrüse bei Tieren und Menschen ist von der Nahrung sehr abhängig. Seefische, Runkelrübenfutter vermehren ihn; nach einer Jodkur kann der Jodgehalt der Drüse auf das 10- bis 20 fache des normalen steigen und sich längere Zeit auf dieser Höhe halten. In Kropfgegenden, z. B. bei Freiburg in Baden, sind die Schilddrüsen meist geschwollen und sehr jodarm.

Drechsel hat aus Korallen eine krystallisirte Jodverbindung der Formel $C_4H_8NJO_2$ erhalten, welche er als Jodgorgosäure bezeichnet. Das Jod ist in dieser Substanz, wie auch im Thyrojodin, sehr fest gebunden.

Freies Jod bildet sich bei der Einwirkung oxydirender Agentien auf Jodwasserstoff (auf Jodide in saurer Lösung): Bildung.

$$2\,HJ + O = 2\,J + H_2O,$$

durch Einwirkung von Chlor auf Jodide:

$$2\,NaJ + Cl_2 = 2\,NaCl + 2\,J$$

und durch Reduktion der Jodate mit der berechneten Menge schwefliger Säure:

$$2\,NaJO_3 + 5\,H_2SO_3 = Na_2SO_4 + 4\,H_2SO_4 + 2\,J.$$

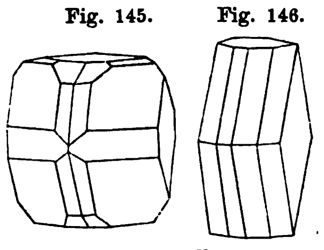
Das letztgenannte Verfahren ist das augenblicklich gebräuchliche, da die Mutterlaugen der Chilisalpeterfabrikation in Tarapaca mit einem Durchschnittsgehalte von 22 Prozent Natriumjodat das Hauptausgangsmaterial für die Jodgewinnung bilden. Wo die Apparatur zur Gewinnung freien Jods sich nicht gut aufstellen läfst, reduzirt man weiter bis zu Jodwasserstoff und fällt durch gleichzeitigen Zusatz von Kupfervitriol das Jod in Form unlöslichen Kupferjodürs CuJ aus: Darstellung.

$$2\,HJ + H_2SO_3 + 2\,CuSO_4 + H_2O = 2\,CuJ + 3\,H_2SO_4.$$

Das gefällte Rohjod gelangt zum Versand und wird meist erst in Europa durch Sublimation (vergl. S. 317) gereinigt; das Kupferjodür läfst sich noch bequemer transportiren und bildet daher bei solchen Fabrikationsstätten, welche sich noch in den Anfängen befinden (z. B. auf Java), die übliche Versandform. Am Bestimmungsorte pflegt man es nicht auf freies Jod, sondern direkt auf Jodsalze zu verarbeiten (vergl. bei Jodkalium).

Das Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, von grauschwarzer Farbe, undurchsichtig, metallglänzend und erscheint gewöhnlich in Blättchen; doch bildet es auch zuweilen Rhombenoktaëder (Figur 145 und 146). Es ist weich, leicht zerreiblich, sehr schwer und besitzt einen eigentümlichen Geruch. Es ist so flüchtig, dafs es schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell verdampft, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Es schmilzt bei 114°, siedet bei 184° und verwandelt sich dabei in einen tiefvioletten Dampf, der sich bei der Abkühlung wieder zu glänzenden, graphitartigen Krystallen verdichtet. Jod ist daher sublimirbar und giebt zugleich ein Beispiel dafür, dafs ein Körper mit einem verhältnismäfsig hohen Siedepunkte eine so bedeutende Dampftension besitzen kann, dafs er sich allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verflüchtigt. Es schmeckt scharf und färbt die Haut bräunlichgelb. In Wasser ist es in sehr geringer Menge löslich, ungefähr $^1/_{7000}$. Die wässerige Lösung ist gelb. Wasser dagegen, welches Jodkalium oder Jodwasserstoff aufgelöst enthält, Eigenschaften. Jod ist sublimirbar. Löslichkeit.

Fig. 145. Fig. 146.



Jodkrystalle.

nimmt viel reichlichere Mengen von Jod mit dunkelbrauner Farbe auf, wovon man in der analytischen Chemie und in der Pharmacie Gebrauch macht (Lugol's Jodauflösung enthält auf 30 g Wasser 1,875 g Jodkalium und 1,25 g Jod).

Auch Wasser, welches Salze überhaupt enthält, wie namentlich Salmiak und salpetersaures Ammonium, löst Jod reichlicher auf, als reines Wasser. Die wässerige Auflösung des Jods wirkt nicht bleichend, zersetzt sich aber allmählich, ähnlich dem Chlorwasser, unter Bildung von Jodwasserstoffsäure. Bei niederer Temperatur giebt Jod mit Wasser kein Hydrat.

Jodtinktur.

In Alkohol und Äther löst sich das Jod mit Leichtigkeit auf; diese Lösungen führen den Namen Jodtinktur und besitzen eine dunkelbraune Farbe. Sehr gute Lösungsmittel für Jod sind ferner Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Diese lösen es mit höchst intensiver, schön violetter Farbe auf; die Färbung tritt auch bei der geringsten Spur noch deutlich ein, und es wird dadurch Schwefelkohlenstoff oder Chloroform zu einem sehr empfindlichen Reagens auf Jod.

Jod löst sich in Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe,

In seinem chemischen Verhalten ist das Jod ähnlich dem Chlor und Brom. Es verbindet sich direkt mit Phosphor, Schwefel und mit den Metallen. Die Jodmetalle sind zuweilen von ausgezeichnet schöner Färbung. Auch zu Wasserstoff verhält es sich analog dem Chlor und Brom, bindet ihn aber schwächer als diese, es wird daher aus seinen Verbindungen mit Metallen und Wasserstoff durch Chlor und Brom abgeschieden. Umgekehrt dagegen treibt Jod (und ebenso, nur noch energischer, wirkt Chlorjod) Brom und Chlor aus ihren Sauerstoffsäuren aus. Stärkemehl wird durch Jod intensiv blau gefärbt. Eine geringe Menge Jod reicht hin, um eine grofse Menge Stärke blau zu färben, und es ist daher die Stärke ein sehr empfindliches Reagens auf Jod, d. h. ein sehr empfindliches Mittel zu seiner Erkennung.

und giebt mit Stärke blaue Jodstärke.

Physiologische Wirkung.

Hinsichtlich der Wirkung des Jods ist ebenso wie beim Brom zwischen der Ätzwirkung des freien Jods und der specifischen Jodwirkung zu unterscheiden, welche am besten bei Eingabe von Jodiden beobachtet werden kann. Die Jodsalze verursachen eine starke Beschleunigung des Stoffwechsels und rufen in grofsen Dosen katarrhalische Entzündung der Schleimhäute (Jodschnupfen), bei längerem Gebrauch auch nervöse Störungen hervor. Charakteristisch für die Wirkung der Jodsalze ist, dafs sie Drüsenanschwellungen beseitigen, aber auch Schwund des Fettes und der drüsigen Organe herbeiführen. Ein Teil dieser Wirkungen, speciell diejenigen gegen Kropf und Myxoedem, beruht darauf, dafs durch die Eingabe von Jodsalzen die Bildung des für die wichtigsten Lebensfunktionen bedeutsamen Thyrojodins in der Schilddrüse erleichtert wird.

Verwendung.

Die Hauptmenge des produzirten Jods findet in Form von freiem Jod oder in Form von Jodiden (Jodkalium, Jodrubidium, Jodnatrium) Anwendung als Arzneimittel. Aufserdem wird Jod in der chemi-

schen Technik zur Darstellung von Jodoform, Jodol, Jodmethyl, Jodäthyl und Jodwasserstoffsäure verwendet.

Nachdem Orfila das Jod in gröfseren Dosen als giftig erkannt hatte, bürgerte es sich in den dreifsiger Jahren in den Arzneischatz ein. „Das Jod“, so schreibt Berzelius im Jahre 1833, „ist in neuerer Zeit als ein sehr heroisches Heilmittel erkannt worden.“. Coindet hatte es gegen Kropf empfohlen und beobachtet, dafs es die pathologischen und physiologischen Drüsenanschwellungen zum Schwinden bringt.

Entwickelung der Jodfabrikation.

Die Erkenntnis dieser Heilwirkungen gab in den dreifsiger Jahren Veranlassung zur Fabrikation des Jods, die sich zuerst in Glasgow (Schottland) sowie in Cherbourg und Brest (Frankreich) entwickelte, anfangs der siebziger Jahre aber an Chile abgegeben wurde. Im Jahre 1868 brachte die Société nitrière zu Tarapaca die ersten 15000 kg südamerikanisches Jod auf den europäischen Markt, gab aber die Darstellung wieder auf. Den schwierigen Verhältnissen, unter denen damals die Chilisalpeterfabriken auf den wüsten Salzplateaus der Cordilleren arbeiteten, entsprach es besser, das Jod als Cuprosalz unlöslich abzuscheiden und in dieser bequemen Form in den Handel zu bringen. Dies geschah durch G. Langbein. 1873 kamen 15000, 1874 schon 50000 kg Jodkupfer übers Meer; damit war die Tangverarbeitung schon geschlagen, denn die gröfste Glasgower Fabrik konnte in einem Jahre nicht viel mehr als 50000 kg Jod liefern. — Es erscheint jedoch nicht ausgeschlossen, dafs man über kurz oder lang wieder zur Verarbeitung der jodaufspeichernden Meeresorganismen zurückkehren wird, seitdem man erkannt hat, dafs einige von diesen aufserordentlich viel jodreicher sind, als dies bei den bisher verarbeiteten Tangen der Fall ist. Die Verarbeitung von Tangaschen ist schon insofern unrationell, als bei der Verbrennung ein grofser Teil des Jods durch Verflüchtigung verloren geht. Neuerdings hat man dagegen die Verarbeitung jodreicher Algen an der norwegischen Küste in der Weise in Angriff genommen, dafs man die organische Substanz in leimartige Klebmassen umwandelt, und das Jod, welches bei diesem Lösungsprozesse abgespalten wird, als Nebenprodukt gewinnt. Die Zukunft mufs zeigen, in welchem Grade diese neue Fabrikationsmethode der Entwickelung fähig ist.

Nachweis und Bestimmung des Jods.

Jod wird, wenn es sich im freien Zustande befindet, daran erkannt, dafs es mit Stärkelösung intensive Blaufärbung giebt und dafs es von Chloroform der gelben wässerigen Lösung entzogen wird, wobei das Chloroform eine violette Färbung annimmt. Will man z. B. in der käuflichen Salpetersäure, welche (da sie aus Chilisalpeter dargestellt wird) sehr häufig Jod enthält, dieses nachweisen, so verdünnt man sie mit dem doppelten Volumen Wasser und schüttelt mit Chloroform unter Zusatz eines Stückchens Zink, wodurch die Jodate reduzirt werden. Jodide geben bei vorsichtigem Zusatz von etwas Chlorwasser zu ihrer wässerigen Lösung dieselbe Reaktion. Ebenso läfst sich in der physiologischen Chemie die Aufnahme von Jodiden in den Organismus sehr bald in allen Sekreten und Exkreten nachweisen. Organe (z. B. Schilddrüsen) schmilzt man zu diesem Zwecke mit Ätznatron und Salpeter.

Unterschiede der Jodide, Bromide und Chloride.

Die eben beschriebenen Reaktionen kommen ausschliefslich dem Jod, nicht den übrigen Halogenen zu. Hat man die Halogene in Form ihrer Alkalimetallverbindungen vor sich, so genügt es, sie zur Unter-

scheidung mit etwas konzentrirter Schwefelsäure zu übergiefsen. Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium zeigen dabei alle drei ein ganz verschiedenes Verhalten. Aus dem Chlorid entwickelt sich unter Aufschäumen farbloses Chlorwasserstoffgas; das Bromid liefert zwar auch etwas Bromwasserstoffgas, aber gelb gefärbt durch Bromdampf und vermengt mit Schwefeldioxyd, welches durch Reduktion der Schwefelsäure entstanden ist (S. 303). Das Jodid endlich liefert gar kein Jodwasserstoffgas, sondern nur freies Jod neben Schwefeldioxyd, Schwefel und Schwefelwasserstoffgas.

Scheidung der Halogene von einander.

Von den übrigen Halogenen unterscheidet sich das Jod ferner durch die gelbe Farbe des Jodsilbers, welches in Ammoniak unlöslich ist, während sich Chlorsilber sehr leicht, Bromsilber freilich etwas schwerer darin auflöst. Die Scheidung der drei Halogene gründet sich auf den Umstand, dafs durch oxydirende Agentien aus ihren Metallverbindungen das Jod am leichtesten, das Chlor am schwersten in Freiheit gesetzt wird. Man erhitzt das Gemenge der neutralen Halogenalkalimetalle in wässeriger Lösung mit einem grofsen Überschufs von Eisenammoniakalaun, wobei mit den Wasserdämpfen nur Jod übergeht, giebt dann Kaliumpermanganat hinzu und destillirt weiter. Jetzt geht mit den Wasserdämpfen alles Brom über. Aus dem Rückstande kann man nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor in gewohnter Weise durch Silbernitratlösung fällen. Handelt es sich nur um die Scheidung von Chlor und Brom, so kann man statt des Eisenammoniakalauns auch Kupfervitriol nehmen (Baubigny und Rivals). Chlorsilber und Jodsilber können auch durch ihre verschiedene Beständigkeit gegen Reduktionsmittel geschieden werden (vergl. bei Silber).

Jodometrie.

Wegen der Leichtigkeit, mit der das Jod durch Sublimation in reinem, bequem abwägbarem Zustande erhalten wird, wegen der aufserordentlichen Reaktionsfähigkeit und der charakteristischen Farbenänderung, welche die Jodlösungen unter dem Einflusse reduzirender Agentien erleiden, indem sie dabei in farblose Jodide übergehen, findet das Jod eine ausgedehnte Anwendung in der Mafsanalyse, speciell in der Oxydimetrie. Man stellt wässerige Lösungen des Jods (unter Zusatz von Jodkalium) her, welche eine genau gekannte Menge von Jod enthalten, bringt gemessene Mengen einer solchen Jodlösung mit gemessenen oder gewogenen Mengen einer oxydirbaren Substanz zusammen und berechnet die Reduktionskraft dieser oxydirbaren Substanz bezw. ihren Gehalt an der wirksamen Verbindung aus der Menge der entfärbten Jodlösung. Ist man darüber unsicher, ob das Jod bereits völlig entfärbt, d. h. in Jodide oder Jodwasserstoffsäure umgewandelt ist, so kann man zum Schlufs auch die blaue Reaktion mit Stärkekleister zu Hülfe nehmen, indessen ist dies bei der intensiven Färbung, welche das freie Jod allen Lösungen erteilt, meist nicht notwendig. Diesen Zweig der Mafsanalyse bezeichnet man mit dem

Namen Jodometrie. Zur Bestimmung des an Alkalimetall als Jodid gebundenen Jods kann ein wesentlich anderer mafsanalytischer Weg eingeschlagen werden (S. 315).

Geschichtliches.

Das Jod wurde im Jahre 1811 entdeckt und 1813 von Gay-Lussac und Humphry Davy näher untersucht. Seinen Namen erhielt es von der Farbe seines Dampfes (vom griechischen *ἰώδης*, *iodes*, veilchenblau).

Man könnte wohl darüber erstaunt sein, dafs dieses so überaus charakteristische Element gewissermafsen ein Kind unseres Jahrhunderts wurde, indem es dem Scharfblicke älterer Chemiker entging. Es erklärt sich dies aber aus der Spärlichkeit seines Vorkommens in der Natur.

In der That führte erst die unter dem französischen Kaiserreiche aufblühende Soda- und Salpeterindustrie zur Entdeckung dieses schwersten Halogens, indem der Pariser Salpetersieder Courtois beim Erhitzen von Mutterlaugen der damals unter dem Namen Kelp oder Varec bekannten Tang-Aschen (diese Tang-Aschen dienten zu jener Zeit, wo das Leblanc-Verfahren noch lange nicht lebensfähig war, zur Herstellung der Soda) mit Schwefelsäure violette Dämpfe erhielt, die sich in einem vorgelegten Glasballon leicht zu den bekannten grauschwarzen, glänzenden Blättern verdichteten.

Theoretische Bedeutung der Entdeckung des Jods.

Die Entdeckung des Jods war von aufserordentlicher Bedeutung für die Entwickelung der theoretischen Chemie. Die Entdeckung eines neuen Metalloids hat überhaupt auf die chemische Erkenntnis stets noch viel mächtiger eingewirkt, als die Untersuchung eines neuen Metalles; aber in diesem Falle handelt es sich um die chemische Festlegung einer höchst merkwürdigen Klasse von Elementen: der Halogene. Freilich war das Chlorgas schon früher bekannt, als das Jod; aber es wurde meist als „oxydirte Salzsäure“ betrachtet und nur Wenige erkühnten sich, das Chlor als einen Grundstoff anzusprechen. Denn durch direkte Vereinigung des Chlors mit Metallen entstanden Salze, und man hatte sich daran gewöhnt, alle Salze als sauerstoffhaltige Körper anzusehen, wie es die meisten von ihnen in der That sind. Erst als sich dem grüngelben Halogen das violette zugesellte, fand eine vollkommene Wandlung der Anschauungen statt; man erkannte, dafs es eine besondere Klasse von Grundstoffen, die Salzbildner oder Halogene (vom griechischen *ἅλς*, *hals*, das Salz, und *γεννάω*, *gennao*, ich erzeuge) giebt. Diese Klasse wurde zunächst von dem Chlor und Jod gebildet, später kam das Brom dazu (vergl. S. 300) und erst ganz neuerdings machte man die Entdeckung, dafs unter gewissen Umständen auch der Stickstoff den Salzbildnern sich anschliefst (vergl. Stickwasserstoffsäure, S. 190).

Jodwasserstoff, HJ.

Synonyma: Acidum hydrojodicum, Acidum hydrojodatum (lat.); Jodwasserstoffsäure; Acide hydroiodique (franz.); Hydroiodic acid (engl.); Іодисто-водородная кислота *(iodisto-wodorodnaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht HJ = 126,89. Dichte (Luft = 1): 4,44 (berechnet 4,40). Prozentische Zusammensetzung: 99,21 Prozent Jod, 0,79 Prozent Wasser-

stoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,5766 g und enthalten 50,52 ccm Wasserstoffgas neben 0,5720 g Jod.

Darstellung. Da die Jodwasserstoffsäure durch konzentrirte Schwefelsäure zersetzt wird, so kann zu ihrer Darstellung nicht der bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure befolgte Weg eingeschlagen werden.

Man stellt sie dar durch Einwirkung von Wasser auf Phosphorjodür:

$$PJ_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HJ,$$

oder durch Erwärmung eines Gemenges von amorphem Phosphor, etwas Wasser und Jod. Die wässerige Jodwasserstoffsäure erhält man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser verteiltes Jod oder Jodkupfer und Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Schwefel oder Kupfersulfür:

$$2J + H_2S = 2HJ + S;$$
$$2CuJ + H_2S = 2HJ + Cu_2S.$$

Eigenschaften. Der Jodwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, wird aber schon unter verhältnismäfsig sehr geringem Drucke flüssig. Bei Zimmertemperatur beträgt die Tension des flüssigen Jodwasserstoffs kaum 6 Atmosphären, bei 0° 4 Atmosphären, bei — 18° 2 Atmosphären. Leitet man gasförmigen Jodwasserstoff in ein durch feste Kohlensäure und Äther abgekühltes Gefäfs, so verdichtet er sich in fester Form und schmilzt bei — 51°. Das specifische Gewicht des verflüssigten Jodwasserstoffs ist 2,27 bei + 12°, auch der Brechungsindex ist sehr hoch (1,47 für gelbes Licht). Infolge der leichten Verdichtbarkeit verhält sich der luftförmige Jodwasserstoff nicht wie ein wahres Gas, sondern wie ein Dampf (S. 23), und gehorcht den Gasgesetzen schlecht. Inwieweit die physikalischen Eigenschaften des Jodwasserstoffs von denjenigen des Bromwasserstoffs und des Chlorwasserstoffs abweichen, ergiebt sich aus nachstehenden, von Estreicher herrührenden Werten:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Krit. Temperatur
HCl	— 111,1°	— 83,7°	+ 51,5°
HBr	— 87,9°	— 64,9°	+ 91,3°
HJ	— 50,8°	— 34,1°	+ 150,7°

Löslichkeit. Der Jodwasserstoff gleicht dem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff darin, dafs er von Wasser unter starker Erhitzung in grofser Menge aufgenommen wird. 1 ccm Wasser nimmt bei 10° etwa 450 ccm Jodwasserstoffgas auf. Die wässerige Jodwasserstoffsäure hat ein sehr hohes specifisches Gewicht. Eine bei 0° gesättigte Säure raucht an der Luft stark und ist doppelt so schwer als Wasser. Erhitzt man eine solche Säure, so entweicht so lange gasförmiger Jodwasserstoff, bis der Gehalt 57 Prozent beträgt. Dieselbe Säure von 57 Prozent Gehalt entsteht bei der Destillation verdünnter Jodwasserstoffsäure, indem in diesem Falle zuerst im wesentlichen Wasser übergeht. Die Jodwasserstoffsäure von 57 Prozent zeigt unter normalem Druck den

konstanten Siedepunkt 127°, ist aber keine bestimmte Verbindung, denn ihre Zusammensetzung ist vom Drucke abhängig.

Chemisches Verhalten.

Der Jodwasserstoffsäure kommt eine aufserordentlich starke Reduktionskraft zu. Infolgedessen besitzt sie, namentlich im wasserfreien Zustande oder in konzentrirter Lösung, eine sehr geringe Beständigkeit; nicht nur durch Chlor und Brom wird sie zersetzt, sondern auch durch die meisten anderen Oxydationsmittel, selbst durch Schwefelsäure; ihre wässerige Auflösung zersetzt sich von selbst schon nach einigen Stunden, indem sie sich dabei gelb und endlich braun färbt. Es wird nämlich der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydirt, während das in Freiheit gesetzte Jod in der noch unzersetzten Säure gelöst bleibt. Ist aber die Zersetzung so weit vorgeschritten, dafs nicht mehr genug unzersetzte Säure vorhanden ist, um das ausgeschiedene Jod aufgelöst zu erhalten, so scheidet sich dasselbe allmählich aus, meist in wohlgebildeten Krystallen.

Gegen Metalle, Metalloxyde und Superoxyde verhält sich die Jodwasserstoffsäure analog der Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Von Quecksilber wird sie unter Bildung von Jodquecksilber zersetzt, und zwar ebensowohl die gasförmige als die wässerige Säure.

Verwendung.

Die Jodwasserstoffsäure kann überall da Verwendung finden, wo es sich um energische Reduktionen handelt. Man gebraucht sie zu diesem Zwecke namentlich in der organischen Chemie und verstärkt dabei häufig die Wirkung der wässerigen Säure durch Zugabe von etwas Phosphor (am besten nimmt man nicht roten, sondern weifsen Phosphor), welcher das nach der Gleichung

$$HJ - H = J$$

ausgeschiedene freie Jod unter der Mitwirkung des Wassers wieder in Jodwasserstoffsäure zurückverwandelt.

Verbindungen des Jods mit Sauerstoff und mit Hydroxyl.

Das Jod bildet nur ein einziges, gut charakterisirtes Oxyd, das Jodpentoxyd, J_2O_5. In diesem Oxyd nimmt man den Sauerstoff zweiwertig, das Jod fünfwertig an und diese Annahme hat neuerdings eine sehr gute Stütze erhalten durch die Entdeckung des Jodpentafluorids JF_5 (S. 321). Von Hydroxylverbindungen des Jods sind zwei genauer bekannt: die Jodsäure $H_2J_2O_6$ und die Überjodsäure H_5JO_6. In der letzteren ist das Jod siebenwertig anzunehmen; sie leitet sich offenbar von der Verbindung eines Atoms Jod mit sieben Hydroxylen durch Abspaltung von einem Molekül Wasser ab:

$$J(OH)_7 - H_2O = \underset{\text{Überjodsäure.}}{O{=}J(OH)_5}$$

Die Konstitution der Jodsäure ist unbekannt.

Da sie sich mit großer Leichtigkeit aus Jodpentoxyd und Wasser bildet, so könnte man versucht sein, diese Reaktion folgendermaßen zu schreiben:

$$\begin{matrix} O & & O \\ \| & & \| \\ J & -O- & J \\ \| & & \| \\ O & & O \end{matrix} + H_2O = 2 \begin{matrix} O \\ \| \\ J-OH \\ \| \\ O \end{matrix}$$

Jodpentoxyd Jodsäure.

Dies ist aber sicher nicht richtig, denn die Jodsäure ist eine zweibasische Säure, bildet saure Salze und hat aller Wahrscheinlichkeit nach die Molekulargröße $H_2J_2O_6$ (Rosenheim und Liebknecht). Sie ist isomorph mit mehreren zweibasischen organischen Säuren (Bernsteinsäure, Itakonsäure). Wir haben bereits bei der schwefligen Säure gesehen, daß der vierwertige Schwefel des Schwefeldioxyds bei der Aufnahme dieses Gases durch Wasser sofort in sechswertigen Schwefel übergeht (S. 239); ebenso kann das Jod in dem Jodpentoxyd zwar fünfwertig, in der Jodsäure aber siebenwertig sein.

Jodpentoxyd.

Das Jodpentoxyd, J_2O_5 = 331,18, enthält 76,03 Prozent Jod und 23,97 Prozent Sauerstoff. Es bildet sich durch Oxydation von Jod mit Salpetersäure.

30 g Jod werden in einer Retorte mit 120 ccm reiner absoluter Salpetersäure (98 bis 100 Prozent) übergossen, beim Schütteln tritt eine Reaktion ein, die durch gelindes Erwärmen beschleunigt wird. Da die entwickelten roten Dämpfe die gebildete Jodsäure wieder reduziren, so müssen sie möglichst rasch entfernt werden. Es geschieht dies, indem man einen kräftigen Strom getrockneter Luft durch die Retorte hindurchleitet, und zwar mittels eines gebogenen Glasrohres, welches mittels Asbestschnur in den Tubus der Retorte eingedichtet wird. Trotzdem wird ein Teil des Jods durch die Stickoxyde immer wieder reduzirt, verflüchtigt sich und schlägt sich in der kühl zu haltenden Vorlage zugleich mit der übergehenden Salpetersäure nieder. Von Zeit zu Zeit wird das Erwärmen unterbrochen und das Destillat, nachdem man Luft durch dasselbe geblasen hat, in die Retorte zurückgegeben. Der schließlich in der Retorte hinterbleibende weiße Rückstand wird mit wenig Wasser gelöst und in einer Porzellanschale auf dem Gasofen zur Trockne gedampft, wobei Jodpentoxyd (36 bis 37 g, berechnet 39,5 g) in weißen Krystallen hinterbleibt, die bei 200° getrocknet werden.

Jodsäure.

Zur Bereitung von Jodsäure löst man Jodpentoxyd in wenig Wasser und läßt die konzentrirte Lösung in der Kälte im Exsiccator über Schwefelsäure stehen. Man erhält farblose, glänzende, rhombische Tafeln oder Säulen, die sich durch ein sehr hohes specifisches Gewicht (4,63) auszeichnen. Der Formel $H_2J_2O_6$ entspricht ein Molekulargewicht von 349,1. Die Jodsäure schmeckt sehr sauer und herbe, rötet blaue Pflanzenfarben und entfärbt sie dann. Sie enthält 72,13 Prozent Jod, 27,30 Prozent Sauerstoff und 0,57 Prozent Wasserstoff. Beim Erhitzen über 100° verliert sie Wasser und geht in Jodpentoxyd über, welches erst bei sehr viel höherer Temperatur in Joddampf und Sauerstoff zerfällt.

Jodate.

Die jodsauren Salze bilden sich leicht in derselben Weise, wie die Chlorate und Bromate. Indessen unterscheidet sich das Jod doch wesentlich von dem Chlor und Brom durch die Leichtigkeit, mit der es Sauerstoff aufnimmt, und hieraus ergeben sich für die Jodate einige Bildungsweisen und

Darstellungsweisen, welche für Chlorate oder Bromate nicht in Betracht kommen. Bringt man z. B. Jod in eine konzentrirte heifse Kaliumchloratlösung und fügt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, so entwickelt sich stürmisch Chlorgas und nach dem Erkalten krystallisirt Kaliumjodat:

$$2\,KClO_3 + 2\,J = K_2J_2O_6 + Cl_2.$$

Dieses Verfahren eignet sich auch zur Darstellung freier Jodsäure, denn Kaliumjodat giebt mit Chlorbaryum ein schwer lösliches Baryumjodat, welches mit Schwefelsäure unter Freiwerden von Jodsäure in das noch schwerer lösliche Baryumsulfat übergeht:

$$BaJ_2O_6 + H_2SO_4 = H_2J_2O_6 + BaSO_4.$$

Titration des Jodkaliums. Kaliumjodat bildet sich auch durch direkte Oxydation von Jodkalium in wässeriger Lösung, z. B. mittels Kaliumpermanganat. Auf dieser Reaktion beruht eine Methode zur mafsanalytischen Bestimmung des an Alkalimetall gebundenen Jods; man tropft zu der Lösung so lange eine Kaliumpermanganatlösung von bekantem Gehalt hinzu, bis die Farbe des Permanganats nicht mehr verschwindet und berechnet die Menge des vorhandenen Jodmetalls aus dem Verbrauch an Permanganatlösung.

Überjodsäure. Baryumjodat liefert beim Erhitzen unter Freiwerden von Jod und Sauerstoff ein noch bei Rotglut beständiges Perjodat $Ba_5(JO_6)_2$:

$$5\,BaJ_2O_6 = Ba_5(JO_6)_2 + 8\,J + 9\,O_2.$$

Dieses kann zur Darstellung der Überjodsäure oder Perjodsäure dienen. Aufserdem erhält man Überjodsäure aus dem (sauren) überjodsauren Natrium $Na_2H_3JO_6$ durch Verwandlung desselben zuerst in saures überjodsaures Silber $Ag_2H_3JO_6$ und Zerlegung des letzteren durch Wasser, wodurch dasselbe in unlösliches überjodsaures Silber Ag_5JO_6 und in freie Überjodsäure zerlegt wird. Das überjodsaure Natrium erhält man durch Einleiten von Chlorgas in eine mit kohlensaurem Natrium versetzte siedende Auflösung von jodsaurem Kalium. Die meisten Perjodate sind schwer löslich in Wasser; die freie Säure, H_5JO_6, ist sehr leicht löslich und krystallisirt in farblosen, an feuchter Luft zerfliefslichen Prismen, welche bei 133° schmelzen und bei 140° unter Abgabe von Wasser und Sauerstoff in Jodpentoxyd J_2O_5 übergehen.

Überjodsäure wirkt, ähnlich wie die Jodsäure, auf brennbare und organische Substanzen energisch oxydirend, und wird durch gewisse Reduktionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, nicht aber durch schweflige Säure reduzirt. Auch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sie. Die überjodsauren Salze sind in Wasser meist unlöslich. Betreffs der Konstitution der Überjodsäure siehe S. 313.

Verbindungen des Jods mit Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom.

Jodstickstoff. Durch Einwirkung von Jod auf Ammoniak entstehen schwarze explosive Substanzen, welche unter dem Namen Jodstickstoff bekannt sind, obwohl sie aufser Stickstoff und Jod auch noch Wasserstoff enthalten und je nach den Versuchsbedingungen eine wechselnde

Zusammensetzung zeigen. In feuchtem Zustande lassen sich derartige Niederschläge mit leidlicher Sicherheit behandeln; im trockenen Zustande explodiren sie mit starkem Knall und großer Heftigkeit. Findet die Explosion im Dunkeln statt, so beobachtet man dabei eine violette Lichterscheinung. Die Ursachen, welche diese Explosion einleiten, sind außerordentlich geringfügige: ein leichter Stoß, geringe Erwärmung oder Berührung mit einer Federfahne genügen dazu. Auch durch Luftschwingungen bestimmter Art kann der Jodstickstoff zur Explosion gebracht werden; so durch starke Töne von mehr als 60 Schwingungen in der Sekunde und durch die Explosionswelle des Jodstickstoffs selbst, wenn diese durch Hohlspiegel aufgefangen und konzentrirt wird. Unter kaltem Wasser zersetzt sich der Jodstickstoff langsam, in warmem rasch unter Stickstoffentwickelung, Bildung von Ammoniumjodid und Jodat. Ähnlich, aber schneller, wirken fixe oder flüchtige Alkalien. Schwefelwasserstoff reduzirt den Jodstickstoff sofort zu Jodammonium, auch Chlor, Bromwasser und Mineralsäuren lösen ihn unter Zersetzung auf. Ein sehr stickstoffreicher Jodstickstoff, das Triazojodid N_3J, entsteht als äußerst explosiver, hellgelber Körper von stechendem Geruch beim Schütteln einer ätherischen oder benzolischen Jodlösung mit in Wasser suspendirtem Stickstoffsilber AgN_3. Das Triazojodid ist leicht löslich in Äther und in Wasser, wenig löslich in Benzol.

Triazojodid N_3J.

Jodschwefel.

Mit Schwefel verbindet sich das Jod in verschiedenen Verhältnissen; am beständigsten ist die Verbindung SJ oder S_2J_2, welche durch Einwirkung von Jodäthyl auf Chlorschwefel S_2Cl_2 in glänzenden Krystallen gewonnen wird. Das durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Jod erhaltene *Sulfur jodatum* der Pharmakopöe bildet schwarzgraue, glänzende, blättrig krystallinische Stücke, welche keine einheitliche Verbindung darstellen; beim Behandeln des zerriebenen Präparates mit Weingeist geht das Jod in Lösung und es hinterbleiben 20 Prozent Schwefel.

Chlorjod.

Das Jod bildet mit Chlor zwei Verbindungen von wesentlich verschiedenen Eigenschaften. Beim Einleiten trockenen Chlorgases in einen Kolben mit trockenem Jod bildet sich zunächst Monochlorjod, dann Jodtrichlorid. Das Monochlorjod JCl ist eine rotbraune, flüchtige Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche ein hohes specifisches Gewicht (etwa 3,0) besitzt, bei 101° unter teilweisem Zerfall siedet und bei niederer Temperatur zu schwarzroten, tafelförmigen Krystallen erstarrt, welche je nach den Bedingungen, unter welchen sie entstanden sind, einen verschiedenen Schmelzpunkt (14° oder 27°) zeigen. Das Jodtrichlorid JCl_3 bildet pomeranzengelbe Krystallnadeln oder Tafeln von durchdringendem Geruch, erweicht bei 25° und ist bereits bei niederer Temperatur außerordentlich flüchtig. Es löst sich in 5 Teilen Wasser; die wässerige Lösung tötet noch in einer Verdünnung 1:1000 in kurzer Zeit die Sporen der Bakterien und findet wegen dieser seiner stark antiseptischen Eigenschaften An-

Monochlorjod.

Jodtrichlorid.

wendung als Arzneimittel; die verdünnte wässerige Lösung wird auch innerlich gegeben. Aufserdem dient das Jodtrichlorid als wirksamer Chlorüberträger bei der Chlorirung organischer Substanzen. Seine wässerige Lösung läfst auf Zusatz von Ammoniak sofort schwarzen Jodstickstoff fallen.

Chemische Technik und Experimente.

Reinigung des Jods durch Sublimation.

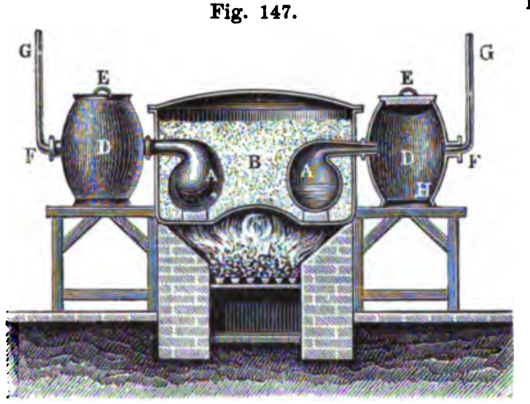
Zur Reinigung des Rohjods, wie es aus Chile importirt wird, bedient man sich in der Technik des Verfahrens der Sublimation. In die Retorten (Figur 147) bringt man das Rohjod gemischt mit etwas Jodnatrium; das Rohjod enthält nämlich meist etwas Chlor und Brom, welches dann als Chlornatrium bezw. Bromnatrium zurückbleibt:

$$JCl + NaJ = NaCl + 2J.$$

Darstellung und Sublimation des Jods im Kleinen.

Um Jod im Kleinen darzustellen, erwärmt man in einer Retorte Jodnatrium oder Jodkalium mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, oder besser mit einer konzentrirten Lösung von Eisenammoniakalaun. Das Jod verdichtet sich in einer geräumigen, mit Wasser gekühlten Vorlage in den charakteristischen, graphitartigen Krystallen; hat man zu der Umsetzung reinen Eisenammoniakalaun angewendet, so ist das Jod absolut frei von Chlor und Brom und man kann, nachdem alles Jod überdestillirt ist, den in der Retorte verbleibenden Rückstand auf die anderen Halogene prüfen (S. 310). Um die Eigenschaften des so dargestellten Jods zu demonstriren, bringt man eine kleine Menge der getrockneten Krystalle in eine mit Vorlage versehene geräumige Retorte und erwärmt mittels des Gasofens. Bald färbt sich die Retorte von Joddampf violett; verstärkt man nun die Hitze, so werden die Joddämpfe immer dichter und dunkler, das Jod schmilzt, beginnt zu sieden, und es wirbelt der Joddampf wolkenartig in den Retortenhals herab, hier zu sehr schönen langen, blätterförmigen Krystallen sich verdichtend.

Fig. 147.



Resublimation von Rohjod.

Darstellung von Jodwasserstoff.

Zur Darstellung des Jodwasserstoffgases kann der Apparat Figur 144 (S. 301) benutzt werden. Man bringt in den Kolben amorphen Phosphor und läfst aus der Tropfröhre eine Lösung von 2 Teilen Jod in 1 Teil Jodwasserstoffsäure von 1,7 Volumgewicht tropfenweise zu dem Phosphor treten. Die Entwickelung findet anfangs ohne äufsere Wärmezufuhr statt. Nachdem Alles eingetragen, unterstützt man die Reaktion durch gelindes Erwärmen. Zweckmäfsig wählt man die Gewichtsmengen so, dafs Jod und Phosphor im Verhältnisse der Formel P_2J_5 auf einander einwirken. Wenn man mit dem Erwärmen zu früh beginnt, so beobachtet man eine ziemlich bedeutende Sublimation von Jodphosphonium (Bannow).

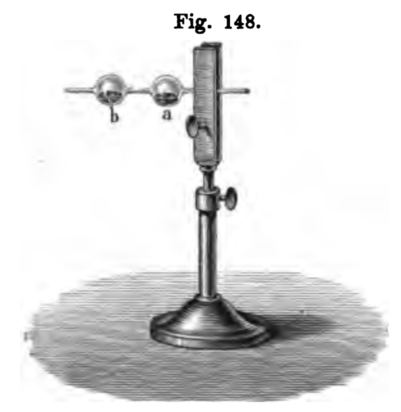
Das Gas kann nicht über Quecksilber aufgefangen werden, da es von diesem zersetzt wird. Man mufs es daher in einer trockenen, leeren Flasche mit engem Halse, wie beim Chlor angegeben, aufsammeln.

Um wässerige Jodwasserstoffsäure darzustellen, leitet man gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in Wasser, in welches man fein gepulvertes Jod allmählich einträgt; wird die Reaktion sehr lebhaft, so kühlt man ab und fügt in dem Mafse, als die Einwirkung sich dann verlangsamt, aufser Jod nach und nach Wasser hinzu, und fährt auf diese Weise so lange fort, bis die Säure die gewünschte Konzentration erreicht hat. Man erhält auf diese Weise in kurzer Zeit eine Säure von 1,56 Volumgewicht. Der ausgeschiedene Schwefel wird abfiltrirt und der überschüssige Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme verjagt.

Darstellung von Jodstickstoff.

Da der Jodstickstoff, obgleich in hohem Grade explosiv, doch nicht mit den furchtbaren Wirkungen explodirt, wie der Chlorstickstoff, und da man auch bei seiner Bereitung die Menge des zu erzielenden Präparates viel leichter bemessen kann, so eignet sich derselbe besser als der Chlorstickstoff zur Erläuterung der Explosivität der Stickstoffhalogenverbindungen. Man verfährt dabei wie folgt: Man pulvert Jod sehr fein und giebt kleine Mengen desselben auf eine Anzahl Uhrgläser (auf jedes Uhrglas etwa 0,1 g), auf welchen man es mit konzentrirter Ammoniakflüssigkeit übergiefst. Nach etwa $^1/_2$ stündiger Einwirkung bringt man den gebildeten Jodstickstoff auf kleine Saugfilter (S. 228), wäscht ihn mit wenig destillirtem Wasser aus, saugt gut ab und zerreifst die noch feuchten Filter in mehrere Stücke, damit nicht die ganze darin enthaltene Substanz auf einmal explodirt. Man läfst hierauf die Filterstückchen während der Vorlesung auf einem Bogen Filtrirpapier trocknen; die Explosion erfolgt dann mitunter von selbst; noch sicherer, wenn man das getrocknete Präparat mit einer Federfahne berührt.

Fig. 148.



Jod und Quecksilber.

Darstellung von Jodtrichlorid.

Zur Darstellung von Jodtrichlorid giebt man 20 g Jod in eine kleine Retorte und fügt deren Hals in den seitlichen Tubus eines gewogenen Ballons ein, den man mit Chlorgas füllt. Man verschliefst dann den Ballon in der Weise, dafs er mit einem chlorliefernden Kippschen Apparate (S. 275) dauernd in Verbindung steht, also immer unter einem gewissen kleinen Überdrucke mit Chlorgas gefüllt ist. Sobald man die Retorte gelinde erwärmt, so dafs die Joddämpfe in den Ballon eintreten, findet starke Chlorabsorption statt und Chlorjod schlägt sich in rotgelben Krystallen sehr fest an den Wänden nieder. Zum Schlufs leitet man trockene Kohlensäure durch den Ballon, um das überschüssige Chlor zu verjagen. Was sich nicht mechanisch aus dem Ballon entfernen läfst, wird durch das zehnfache Gewicht Wasser in Lösung gebracht und als Chlorjodlösung aufbewahrt.

Die grofse Verwandtschaft des Jods zu den Metallen zeigt folgender Versuch:

Die Kugel *a* der Kugelröhre Figur 148 enthält etwas Quecksilber, die Kugel *b* etwas Jod. Erhitzt man letztere, so verdampft das Jod und gelangt in die Kugel *a*, wobei eine heftige Reaktion stattfindet und sich das Quecksilber in schön rotes Quecksilberjodid verwandelt.

Fluor.

Synonyma: Fluor (franz.); Fluorine (engl.); Фторъ (Ftor, russ.).

Zeichen F. Atomgewicht F = 18,91. Dichte (Luft = 1): 1,26 (berechnet für F_2: 1,31). Molekulargewicht unter der Annahme der Existenz eines nur aus zweiatomigen Molekülen bestehenden Fluorgases: F_2 = 37,82.

Vorkommen.

Fluor findet sich in der Natur hauptsächlich als Flufsspat CaF_2 und als Kryolith Na_3AlF_6, der in grofsen Lagern in Grönland vorkommt. Sehr kleine Mengen von Fluor finden sich in vielen Mineralien, in verschiedenen Pflanzen und auch in tierischen Substanzen, namentlich im Zahnschmelz und in den Knochen in Form von Fluorcalcium.

Darstellung.

Fluor bildet sich bei der elektrolytischen Zersetzung wasserfreier Flufssäure:

$$2HF = H_2 + F_2,$$

indessen ist die Darstellung dieses Grundstoffes dadurch ganz aufserordentlich erschwert, dafs nur sehr wenige Substanzen existiren, welche von dem Fluor nicht angegriffen werden. Flufsspat und Platiniridium sind die einzigen Körper, welche sich als Gefäfsmaterial für die Fluordarstellung eignen.

Physikalische Eigenschaften.

Das Fluor ist ein Gas von grünlichgelber Farbe, heller als Chlor, und von stechendem Geruch. Es kondensirt sich erst bei einer Temperatur von — 185° bei gewöhnlichem Drucke. Sehr bemerkenswert ist das niedrige specifische Gewicht des Fluorgases: während die übrigen Halogene nur bei hoher Temperatur oder unter dem Einflusse des Lichtes oder der elektrischen Entladung ihr Volumen derart vergröfsern, dafs hieraus auf die Existenz einatomiger Moleküle J, Br, Cl geschlossen werden mufs, zeigt das Fluor bereits unter gewöhnlichen Verhältnissen eine anomale Dichte, welche zwischen der für einatomige Moleküle F und der für zweiatomige Moleküle F_2 berechneten liegt, sich aber der letzteren nähert.

Anomale Dichte.

Chemische Eigenschaften.

In chemischer Hinsicht ist das Fluor das reaktionsfähigste aller Metalloide. Mit den meisten nichtmetallischen Elementen (Wasserstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Brom, Jod, Silicium, Bor, fein verteilte Kohle) vereinigt sich das Fluor unter lebhafter Wärme- und Lichterscheinung bereits bei gewöhnlicher Temperatur; noch lebhafter wirken die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden, sowie Blei und Eisen. Magnesium, Aluminium, Mangan, Nickel, Silber bedürfen einer Erwärmung, um im Fluorgase zu verbrennen, verbinden sich dann aber unter heller Lichterscheinung mit dem Halogen. Nur die Edelmetalle Gold und Platin widerstehen der Einwirkung des Fluors bei niederer Temperatur fast völlig; bei Temperaturen von 300 bis 400° gehen sie dagegen in Fluoride über. Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Argon verhalten sich dem Fluor gegenüber indifferent.

Fluor wirkt auf die meisten Elemente

und auf zahlreiche Verbindungen aufserordentlich heftig ein.

Auch auf viele Verbindungen wirkt das Fluorgas aufserordentlich energisch ein, namentlich wenn sie Silicium oder Wasserstoff enthalten. Organische Substanzen entzünden sich meist sofort im Fluorgase, Chlorwasserstoffgas wird unter explosionsartigen Erscheinungen zerlegt:

$$2\,HCl + F_2 = 2\,HF + Cl_2 .$$

Auch aus Metallchloriden setzt das Fluor Chlorgas in Freiheit. Leitet man Fluorgas in Wasser, so bildet sich sofort Flufssäure unter Entwickelung von Sauerstoff, der in Form von Ozon auftritt:

$$3\,H_2O + 6\,F = 6\,HF + O_3 ;$$

man erkennt das entwickelte Ozongas, obwohl es bei gewöhnlicher Temperatur rasch der Zersetzung anheimfällt (S. 99), leicht an seiner blauen Farbe. Auch an feuchter Luft zersetzt sich das Fluorgas sogleich unter Bildung von Fluorwasserstoff und Ozon, während es sich mit trockener Luft ohne chemische Veränderung mischen läfst.

Fluorwasserstoff, HF.

Synonyma: Acidum hydrofluoricum (lat.); Flufssäure; Fluorwasserstoffsäure; Acide fluorhydrique (franz.); Hydrofluoric acid (engl.); Фтористо-Водородная кислота *(floristo-wodorodnaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht bei hoher Temperatur HF = 19,89. Specifisches Gewicht der flüssigen Säure: 0,9879 bei 15°. Siedepunkt + 19,04°. Schmelzpunkt — 92,5°. Prozentische Zusammensetzung 95,05 Prozent Fluor, 4,95 Prozent Wasserstoff.

Darstellung.

Man stellt die Fluorwasserstoffsäure durch Destillation von fein gepulvertem Flufsspat (Fluorcalcium) mit einem Überschusse von konzentrirter Schwefelsäure in Retorten von Platin oder Blei mit stark abgekühlter Vorlage dar. Der Vorgang ist analog dem bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure aus Chlornatrium und Schwefelsäure:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HF .$$

Ganz wasserfreie reine Flufssäure gewinnt man durch Erhitzen ihrer Fluornatriumverbindung:

$$H_3Na_3F_6 = 3\,HF + 3\,NaF .$$

Eigenschaften.

Die Flufssäure ist bei Sommertemperatur ein Gas, welches sich durch Abkühlung zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten läfst und an der Luft, indem sie den Wasserdampf derselben verdichtet, dicke weifse Dämpfe ausstöfst. Ihre Dämpfe besitzen einen stechend sauren Geruch, röten Lackmus, werden vom Wasser mit grofser Begierde und unter beträchtlicher Erhitzung absorbirt und sind in hohem Grade giftig. Sie wirken eingeatmet sehr nachteilig; wunde, der Oberhaut beraubte Stellen des Körpers, davon getroffen, gehen leicht in Geschwüre über. Die flüssige Säure ist eine äufserst gefährliche Substanz, bei + 19,4° siedend und bei — 92,5° schmelzend. Auf die Haut

gebracht, erregt sie lebhafte Entzündung und zieht sehr schmerzhafte Blasen.

Ihre bemerkenswerteste Eigenschaft ist die, Kieselerde und Glas mit Leichtigkeit und unter starker Erhitzung aufzulösen. Aus diesem Grunde wird sie zum Einätzen von Schrift und Zeichnung in Glas, sowie zur Analyse von kieselsäurehaltigen Mineralien angewandt, und aus demselben Grunde kann sie weder in Glasgefäfsen dargestellt, noch in solchen aufbewahrt werden. Man bewahrt sie auf in Flaschen von Platin, Hartparaffin oder Guttapercha.

Löst Kieselerde und Glas unter starker Erhitzung auf.

Mit Wasser ist die Fluorwasserstoffsäure, wie die übrigen Halogenwasserstoffsäuren, in allen Verhältnissen mischbar. Zu Metallen und Metalloxyden verhält sie sich ebenfalls ganz analog den übrigen Halogenwasserstoffsäuren.

Die Dampfdichte der Fluorwasserstoffsäure schwankt sehr stark mit der Temperatur und ist viel höher, als der einfachen Formel HF entspricht. Auch die Existenz saurer Salze der Flufssäure spricht für eine gröfsere Molekularformel. Die Flufssäure stimmt mit den übrigen Halogenwasserstoffsäuren darin überein, dafs sie gegen Basen häufig so reagirt, als ob ihr das sechsfache Molekulargewicht zukäme; wir sehen dies z. B. an der Existenz des Kryoliths Na_3AlF_6, welcher in dieser Hinsicht den Salzen der Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 analog zusammengesetzt ist; wir werden in der Folge noch viele Fälle kennen lernen, in denen diese Neigung der Halogene, Moleküle mit 6 Atomen Chlor, Brom, Jod, Fluor zu bilden, deutlich hervortritt. Im übrigen sind die Eigenschaften der Fluoride ganz aufserordentlich weit verschieden von denjenigen der entsprechenden Chloride, Bromide und Jodide. Während die Verbindungen des Silbers mit Chlor, Brom, Jod unlöslich in Wasser sind, ist das Fluorsilber AgF leicht löslich; das Chlorid, Bromid, Jodid des Calciums ist zerfliefslich, das Fluorcalcium CaF_2 ganz unlöslich.

Dampfdichte der Flufssäure.

Während sich das Fluor mit dem Sauerstoff auch auf Umwegen nicht hat vereinigen lassen, scheint ein Fluorstickstoff in dem sehr explosiven Öle vorzuliegen, welches sich bei der Elektrolyse konzentrirter Fluorammoniumlösungen an der Anode abscheidet.

Fluorstickstoff.

Die Verbindungen des Fluors mit Schwefel und mit Jod haben ein erhebliches theoretisches Interesse, weil in ihnen der Schwefel zweifellos sechswertig (vergl. S. 240), das Jod aber fünfwertig (S. 313) erscheint. Das Schwefelhexafluorid, durch direkte Vereinigung der beiden Elemente erhalten, ist ein sehr widerstandsfähiges Gas, welches sich in starker Kälte zu einer bei — 55° schmelzenden weifsen Krystallmasse verdichtet. Der Siedepunkt des Schwefelhexafluorids liegt seinem Schmelzpunkte ganz nahe. Überraschend ist, dafs dieses Gas weder Geruch noch Geschmack besitzt und sich gegen chemische Reagentien fast so indifferent verhält wie Stickstoff (Moissan und Lebeau). Durch Einwirkung von Jod auf trockenes Fluorsilber entsteht nach Gore Jodpentafluorid:

Schwefelhexafluorid.

Jodpentafluorid.

$$5\,AgF + 6\,J = 5\,AgJ + JF_5.$$

Geschichtliches. Schon 1670 war Schwankhard in Nürnberg ein Verfahren bekannt, mittels Flufsspat und Schwefelsäure in Glas zu ätzen;

Geschichtliches.

doch erst 1771 wies Scheele nach, dafs diese Eigenschaft des Gemisches von einer dabei sich entwickelnden Säure herrühre; Eigenschaften und Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure wurden durch Scopoli (1784) sowie durch Gay-Lussac und Thénard ermittelt. Das freie Fluor hat Moissan im Jahre 1886 entdeckt; die Gründe, weshalb man die Flufssäure, auch als man noch nicht imstande war, sie in Fluor und Wasserstoff zu zerlegen, niemals als einen Grundstoff angesprochen hat, sind bereits auf S. 51 erörtert worden.

Erkennung des Fluors.

Obwohl sich die Fluoride von den Chloriden, Bromiden, Jodiden so aufserordentlich verschieden verhalten, genügt zu ihrer Erkennung doch dieselbe Reaktion, welche wir für die anderen Halogenmetalle anwenden (S. 309): Erwärmen mit konzentrirter Schwefelsäure in einem trockenen Reagensglase. Dabei wird das Glas angeätzt und es bildet sich Fluorsilicium (vergl. unten bei Silicium).

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des freien Fluors.

Das freie Fluor wird in dem Apparate von Moissan (Figur 149) aus wasserfreier Flufssäure gewonnen, welche mit etwas Fluorkalium versetzt wird, da die reine Säure den elektrischen Strom nicht leitet. Der Apparat besteht aus einem U-förmigen Rohr aus Platiniridium, die Elektroden aus demselben Material sind durch Stöpsel *FF* aus Flufsspat isolirt. Der Apparat, welcher 160 ccm fafst, wird mit 100 g wasserfreier Flufssäure und 20 g Fluorkalium beschickt und ein Strom von 25 Bunsenelementen bei einer Temperatur von — 23° durchgeleitet. Diese Temperatur erzielt man durch Chlormethyl, welches, wie die Figur 150 zeigt, aus einem Stahlcylinder in ein Glasgefäfs geleitet wird, welches das U-Rohr aus Platiniridium aufnimmt. Das an der Anode entwickelte Fluorgas geht durch eine spiralförmige Platinröhre, welche auf — 50° (ebenfalls durch Chlormethyl) abgekühlt wird, und dann durch zwei Röhren mit festem Fluornatrium, um alles anhaftende Fluorwasserstoffgas zurückzuhalten.

Fig. 149.



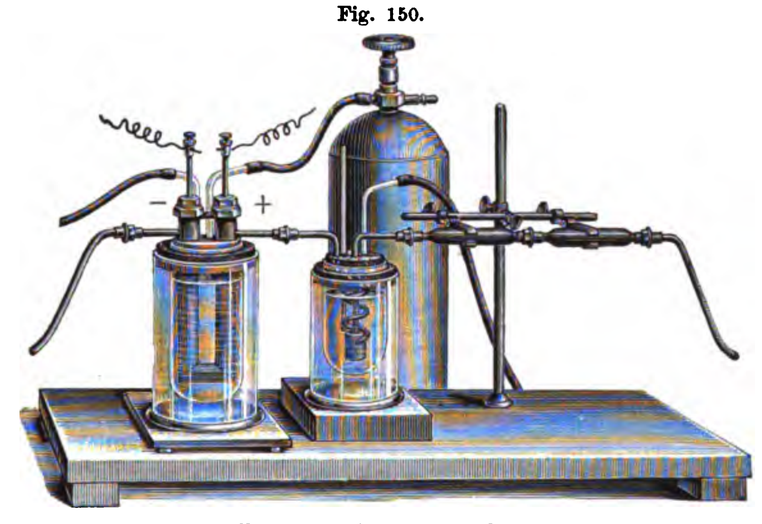
Apparat von Moissan zur Darstellung von Fluor.

Apparate zur Flufssäurebereitung.

Die Darstellung der Fluorwasserstoffsäure wird in Retorten von Platin oder Blei vorgenommen, die mit Vorlagen aus dem gleichen Material versehen sind und gewöhnlich die in Figur 151 abgebildete Form besitzen.

Die Retorte ist aus zwei auf einander passenden Stücken zusammengesetzt. Das untere Stück hat die Gestalt eines Tiegels und dient zur Auf-

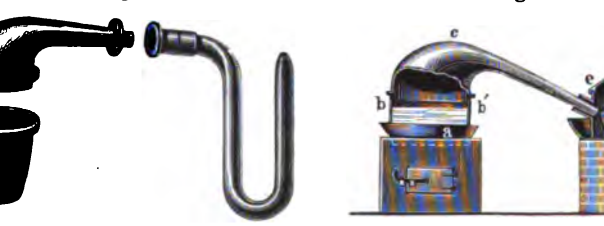
Fig. 150.



Darstellung von Fluor durch Elektrolyse.

nahme der Mischung; das obere Stück bildet den Helm mit dem Halse. An diesen schliefst sich die Vorlage an, welche aus einem U-förmig gebogenen Rohre besteht, das an den Retortenhals fest angepafst werden kann. Am

Fig. 151. Fig. 152.



Retorte für Flufssäure. *Darstellung von Flufssäure.*

oberen Ende besitzt dieses Rohr ein kleines Loch, welches der durch die Wärme ausgedehnten Luft und den etwa zu kräftig entwickelten sauren Dämpfen einen Ausweg verstattet.

Darstellung der Fluorwasserstoffsäure.

Um mittels eines solchen Apparates Fluorwasserstoffsäure darzustellen, bringt man den fein gepulverten Flufsspat in die untere Hälfte der Retorte, übergiefst ihn mit dem doppelten Gewichte konzentrirter Schwefelsäure, und mischt das Ganze mit einem Spatel von Platin oder Blei gut durch einander. Hierauf setzt man den Apparat zusammen, verkittet die Fugen mit einem Lehmkitt, den man mit einem Papierstreifen festhält, umgiebt die Vorlage mit Eis oder einer Kältemischung und erwärmt die Retorte im Sandbade.

Die in der Vorlage verdichtete Säure bewahrt man in einem Gefäſse von Platin, Hartparaffin oder Guttapercha, welches durch einen gut eingeschliffenen Stöpsel aus dem gleichen Material genau verschlossen wird. Will man eine verdünntere Säure erhalten, so schlägt man in die Vorlage etwas Wasser vor.

Wenn man nicht im Besitze einer Platinretorte ist, und die Fluſssäure aus Bleiapparaten darstellen muſs, so ist dieselbe fast immer bleihaltig, wodurch sie namentlich zu analytischen Zwecken unbrauchbar wird. Bei Anwendung des in Fig. 152 (a. f. S.) abgebildeten Apparates von H. Briegleb wird dieser Übelstand vermieden, und man erhält chemisch reine Fluſssäure. *a* ist eine Bleiretorte mit bei *bb'* aufzukittendem Helm *c*; *d* ist eine Vorlage aus Blei mit einem seitlichen Tubulus *e*, in welchen der Retortenhals einmündet. Der kegelförmige Deckel *f* der Vorlage ist mit einem Bleirohre *g* versehen, welches der Luft den Ausweg verstattet. In die Büchse setzt man eine mit mehr oder weniger Wasser, je nach der gewünschten Stärke der Säure, gefüllte Platinschale, die auf einem über dem Boden der Vorlage etwas erhöhten Bleikranze steht. Da die von den Wänden der Vorlage herabrieselnde flüssige Säure nicht in die Platinschale gelangen kann und ebenso durch die Stellung des Retortenhalses verhindert wird, daſs die daraus abtröpfelnde Säure in die Platinschale fällt, so wird nur gasförmige Säure von dem Wasser in der Platinschale aufgenommen, und ist dieselbe daher rein. Bei dem Gebrauche des Apparates werden alle Fugen gut verkittet, die Vorlage wird durch kaltes Wasser abgekühlt und die Retorte im Sandbade mit Kohlenfeuer erhitzt.

Apparat, um Zeichnungen in Glas zu ätzen.

Um die Wirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Glas zu zeigen, verfährt man wie folgt: Man überzieht Glasplatten mit Ätzgrund oder Kupferstecherfirnis (man erhält denselben durch Zusammenschmelzen von 6 Tln. Mastix, 1 Tl. Asphalt, 1 Tl. Wachs und Zusatz von etwas Terpentinöl, auch wohl durch Auflösen der genannten Substanzen in rektifizirtem Terpentinöl) und gravirt hierauf mit einem Stichel in diesen Firnisüberzug Zeichnungen, durch welche das Glas an den gravirten Stellen bloſsgelegt wird. Mit diesen Glasplatten bedeckt man hierauf einen Bleikasten, oder auch wohl einen geräumigen Platintiegel, oder eine Platinschale, in welcher sich ein Gemisch von fein gepulvertem Fluſsspat und konzentrirter Schwefelsäure befindet, welches man so gelinde erwärmt, daſs der Firnis nicht schmelzen kann. Nach stattgefundener Einwirkung nimmt man den Firnis mit Terpentinöl weg, und findet nun die Zeichnung in das Glas eingeätzt. Auch ein einfacher Wachsüberzug genügt übrigens.

V. Gruppe:

Phosphorgruppe.

Phosphor.

Synonyma: Phosphorus (lat.); Phosphore (franz.); Phosphorus (engl.); Фосфоръ *(fosfor, russ.).*

Zeichen P (franz. Ph). Atomgewicht P = 30,75. Molekulargewicht P_4 = 123,00. Specifisches Gewicht (Wasser = 1): 1,83 bei 10° (für die rote Modifikation 2,11, für die schwarze krystallisirte 2,34). Dampfdichte (Luft = 1): 4,4. Drei- und fünfwertig.

Vorkommen.

Phosphor kommt nur in gebundenem Zustande in der Natur vor, fast ausschlieſslich in Form von Phosphaten des Calciums (Phosphorit,

Sombrerit, Apatit, Koprolithe), des Aluminiums (Wawellit) und des Eisens (Vivianit); die mächtigsten Phosphatlager sind in Florida (Vereinigte Staaten) erschlossen. In kleinen Mengen findet sich der Phosphor in allen Gesteinsarten und infolgedessen auch in der durch Verwitterung der Felsarten entstandenen Ackererde. Er ist ein wesentlicher Bestandteil des fruchtbaren Bodens, namentlich zur Entwickelung der Samen sind der Pflanze die Phosphate unentbehrlich. Eine noch wichtigere Stelle nimmt der Phosphor in dem tierischen und menschlichen Organismus ein: hier beteiligt er sich wesentlich an dem Aufbau des gesamten Körpers, indem er sich in dem Stützapparate der Wirbeltiere, dem Knochengerüst, sehr stark anhäuft (die Knochenasche besteht fast ausschliefslich aus Calciumphosphat), aber auch in die Zusammensetzung des Eiweifses und der Muskelsubstanz eingeht und in den für die Fortpflanzung und für die Denkthätigkeit dienenden Substanzen, z. B. in dem Eigelb, der Hirn- und Nervensubstanz in Form organischer Phosphorverbindungen (Lecithine) eine ungemein wichtige Rolle spielt.

Darstellung.

Zur Gewinnung des Phosphors geht man vom Calciummetaphosphat aus, welches aus tierischem oder mineralischem Calciumphosphat durch Einwirkung von Schwefelsäure und Erhitzen des entstandenen Monocalciumphosphats $Ca(H_2PO_4)_2$ erhalten wird. Dieses Calciummetaphosphat $Ca(PO_3)_2$ erhitzt man in inniger Mischung mit Kohle oder mit Al mit oder ohne Zusatz von Quarzsand, zur hellen Rotglut:

$$3\,Ca(PO_3)_2 + 10\,C = P_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 10\,CO\,,$$
$$2\,Ca(PO_3)_2 + 2\,SiO_2 + 10\,C = 2\,CaSiO_3 + 10\,CO + P_4.$$

Dem letzteren Verfahren giebt man gegenwärtig den Vorzug, weil dabei kein Calciumphosphat ungenützt zurückbleibt. Zur Erhitzung dient zweckmäfsig ein elektrischer Ofen, nämlich der mit Wechselstrom betriebene Cowlesofen; bei der hohen Temperatur dieses Ofens kann man auch gewöhnliches Calciumphosphat mit Quarz und Kokespulver umsetzen:

$$2\,Ca_3(PO_4)_2 + 6\,SiO_2 + 10\,C = 3\,CaSiO_3 + 10\,CO + P_4.$$

Physikalische Eigenschaften des weifsen Phosphors.

Bei mittlerer Temperatur stellt Phosphor einen nahezu farblosen bis schwach gelblichen, durchscheinenden, wachsglänzenden und knoblauchähnlich riechenden starren Körper von der Konsistenz des Wachses dar, der sich auch wie dieses mit dem Messer schneiden läfst. In der Kälte dagegen ist er spröde. Wird er unter Wasser bis auf $+ 44^0$ erwärmt, so schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die in der Kälte wieder erstarrt; bis auf etwa 290^0 in einer Retorte, sonach bei Luftabschlufs erhitzt, siedet er und verwandelt sich in einen farblosen Dampf. Ungeachtet seines hohen Siedepunktes geht er aber, beim Destilliren mit Wasser, mit den Wasserdämpfen dampfförmig über.

Phosphor kann auch in Krystallen erhalten werden, wenn man ihn mit Schwefel unter Wasser zusammenschmilzt, wobei aus der geschmolzenen Masse sich ein Teil des Phosphors in Krystallen abscheidet. Auch aus seinen Lösungsmitteln scheidet er sich bei langsamer Verdunstung in Krystallen ab. Die Grundform der Phosphorkrystalle ist

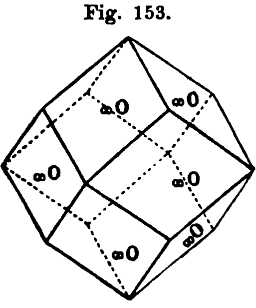
das Rhombendodekaëder (Fig. 153). In einer luftleer gemachten, dann zugeschmolzenen Glasröhre im Dunkeln aufbewahrt, wird der Phosphor ebenfalls allmählich in farblose, durchsichtige, demantglänzende, stark lichtbrechende Krystalle verwandelt, die aber dem tesseralen System anzugehören scheinen.

In Wasser ist er so gut wie unlöslich, dagegen löst er sich, wenngleich schwierig, in Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen, sehr leicht und reichlich aber in Schwefelkohlenstoff.

Chemische Eigenschaften des Phosphors: Er leuchtet im Dunkeln.

Wenn man mit einer Phosphorstange an eine Mauer schreibt, so bleiben die Schriftzüge im Dunkeln eine Zeit lang leuchtend: der Phosphor leuchtet im Dunkeln. Dieses Leuchten ist eine charakteristische Eigenschaft, welcher der Phosphor seinen Namen verdankt (φῶς, *fōs*, Licht, und φόρος, *fŏros*, Träger) und die Folge seiner Oxydation. Er oxydirt sich nämlich, an der Luft liegend, schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem er dabei stets von einem leichten Rauche umgeben ist und fort und fort abnimmt, bis er endlich vollständig verschwunden und in eine syrupähnliche, stark saure Flüssigkeit: ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure, verwandelt ist. Diese Oxydation des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur nennt man auch wohl seine langsame Verbrennung. Die Natur des Rauches, der den bei mittlerer Temperatur sich oxydirenden Phosphor umgiebt, ist noch nicht mit voller Sicherheit ermittelt.

Fig. 153.



Krystallform des weifsen Phosphors.

Langsame Verbrennung des Phosphors.

Er ist ein Ozonisationsmittel.

Wenn Phosphor in Stücken mehrere Stunden lang in grofsen lufthaltenden Flaschen, zur Hälfte von etwas Wasser bedeckt, bei mittlerer Temperatur liegen gelassen wird, so erlangt die in den Flaschen enthaltene Luft dadurch einen eigentümlichen Geruch — der nicht von Phosphor und den Oxydationsprodukten des Phosphors herrührt — und sehr energisch oxydirende Fähigkeiten; sie enthält dann Ozon (S. 99 und 103), Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumnitrit.

Wird Phosphor bei Luftzutritt nur etwa bis + 60° erwärmt, so entzündet er sich und verbrennt mit glänzend weifser Flamme zu Phosphorpentoxyd. Der gewöhnliche Phosphor gehört zu den am leichtesten entzündlichen Körpern, denn seine Entzündung erfolgt nicht allein durch Wärme, sondern sogar schon durch blofses Reiben an einem rauhen Körper, sowie dadurch, dafs man auf die Oberfläche des unter Wasser geschmolzenen Phosphors Sauerstoffgas leitet. Je feiner verteilt er ist, desto leichter entzündlich ist er, und sehr fein zerteilter Phosphor entzündet sich von selbst ohne bemerkbare äufsere Veranlassung. Läfst man seine Lösung in Schwefelkohlenstoff auf Filtrirpapier verdunsten, so fängt der nach dem Verdunsten im Papier

Ist einer der leichtentzündlichsten Körper.

zurückbleibende, aufserordentlich fein verteilte Phosphor von selbst Feuer und verbrennt zu Phosphorsäure.

Salpetersäure und Königswasser lösen ihn in der Wärme auf, indem sie ihn zu Phosphorsäure oxydiren; Chlor und Brom verbinden sich damit unter Feuererscheinung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden gekocht, geht er in Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorige Säure über. Dem Kerne der Wasserstoffgasflamme erteilt er eine schön smaragdgrüne Färbung (sehr empfindliches Mittel zur Erkennung des Phosphors).

Erteilt der Wasserstoffflamme smaragdgrüne Färbung.

Der weifse Phosphor ist ein stark wirkendes Gift. Die tödliche Dosis beträgt für einen Erwachsenen durchschnittlich 0,1 g. Der Phosphor wird als solcher resorbirt und ist in der Leber, im Blute und in der Expirationsluft nachzuweisen. Typisch für die akute Phosphorvergiftung ist eine Vergröfserung der Leber, für die chronische Phosphorerkrankung eine Nekrose der Knochen, welche besonders häufig an den Zähnen oder den Kiefern aufzutreten pflegt. Der chronischen Phosphorerkrankung sind namentlich Arbeiter und Arbeiterinnen in Zündholzfabriken ausgesetzt. Als Gegengift giebt man 1 g Kupfersulfat in $^1/_2$ Liter Wasser.

Physiologische Wirkungen.

Wie der Sauerstoff (S. 98), der Wasserstoff (S. 110), der Schwefel (S. 236), das Selen (S. 267), so vermag auch der Phosphor in verschiedenen allotropen Modifikationen aufzutreten. Aufser dem weifsen Phosphor P_4 sind noch zwei andere Formen, der rote und der schwarze Phosphor, bekannt, welche sich mehr dem metallischen Zustande zu nähern scheinen, worauf ihr höheres specifisches Gewicht, ihre geringere specifische Wärme und eine gewisse Leitfähigkeit für den elektrischen Strom hinweist, welche dem weifsen Phosphor abgeht. Das Molekulargewicht dieser dunkeln Modifikationen ist demnach jedenfalls nicht P_4, ist aber bisher nicht bestimmt worden, da diese Modifikationen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ganz unlöslich sind und beim Erhitzen sich wieder in den gewöhnlichen Phosphordampf P_4 verwandeln, welcher bei sehr hohen Temperaturen noch beständig ist.

Allotrope Modifikationen des Phosphors.

Wenn gewöhnlicher Phosphor längere Zeit dem Lichte unter Wasser ausgesetzt bleibt, so wird er undurchsichtig, an der Oberfläche gelb, rötlich und endlich rein rot. Eine ähnliche Veränderung erleidet er, wenn man ihn in einer sauerstofffreien Atmosphäre längere Zeit bei einer seinem Siedepunkte nahen Temperatur von ungefähr 250° erhält, oder in vollkommen trockenen, luftleer gemachten, zugeschmolzenen Röhren über + 300° erhitzt. Er verwandelt sich dadurch nämlich in eine allotrope Modifikation, den sogenannten roten Phosphor, welche mit der gewöhnlichen kaum mehr Übereinstimmung zeigt, wie zwei dem Wesen nach verschiedene Körper.

Roter Phosphor.

Der rote Phosphor stellt ein tief rot gefärbtes, amorphes, zuweilen auch wohl krystallinisches Pulver dar, ist vollkommen geruchlos, kann

bis auf 250° erhitzt werden, ohne zu schmelzen, leuchtet nicht im Dunkeln, entzündet sich nicht durch Reiben, verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, ist überhaupt viel weniger entzündlich, indem er bis auf etwa + 200° an der Luft erhitzt werden muſs, um sich zu entzünden, ist unlöslich in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors, namentlich in Schwefelkohlenstoff, und nicht giftig. Beim Zusammenreiben mit verschiedenen Metalloxyden und Superoxyden dagegen entzündet er sich mehr oder minder leicht und verbrennt mit oder ohne Explosion. Roter Phosphor ist bei 100° merklich flüchtig und kann bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt werden; wird er in einer Atmosphäre von Kohlensäure auf + 260° erhitzt, so verwandelt er sich ohne Gewichtsveränderung wieder in gewöhnlichen.

Der rote Phosphor ist nicht giftig.

Schwarzer Phosphor.

Eine dritte allotrope Modifikation des Phosphors (schwarzer, metallischer Phosphor) erhält man durch anhaltendes Erhitzen von rotem Phosphor auf 360° in zugeschmolzenen Röhren, oder durch Schmelzen mit Blei in luftleer gemachten, zugeschmolzenen Röhren. Das geschmolzene Blei löst bei hoher Temperatur etwas Phosphor auf und scheidet ihn beim Erkalten in stark metallglänzenden, schwarzen Krystallen (Rhomboëder) vom specifischen Gewicht 2,34 bei 15,5° aus. Vielleicht ist der rote Phosphor in Wirklichkeit nicht amorph, sondern nur fein verteilter schwarzer Phosphor. Auch einige andere Modifikationen des Phosphors, welche beim raschen Abkühlen von Phosphordampf oder beim Kochen von weiſsem Phosphor mit Kalilauge entstehen, sind noch nicht genügend charakterisirt. Als ein besonderer „schwarzer Phosphor“ ist auch häufig ein arsenhaltiger Phosphor angesprochen worden.

Aufbewahrung und Versand.

Der weiſse Phosphor kommt in Form von Kegeln in den Handel, von denen jeder mehrere Kilogramme wiegt. Nur für den kleineren Bedarf werden Stangen hergestellt. Seiner leichten Entzündlichkeit wegen kann der Phosphor nicht an der Luft gehalten werden; man pflegt ihn unter Wasser aufzubewahren. Dieses Verfahren hat aber auch sein Bedenken; schon wiederholt sind mit Wasser gefüllte Glasgefäſse, welche Phosphor enthielten, durch Einfrieren gesprungen und nach dem Wiederauftauen und Ablaufen des Wassers hat dann der ungeschützt daliegende Phosphor zu Bränden Veranlassung gegeben. Es ist daher empfehlenswerter, den Phosphor unter verdünntem Spiritus oder Glycerin aufzubewahren und in verlöteten Blechgefäſsen zu versenden. Auch der Versand des käuflichen roten Phosphors ist nicht unbedenklich, da er fast nie frei von weiſsem Phosphor ist. Man prüft ihn durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff auf einen Gehalt an weiſsem Phosphor, und durch Oxydation mit Salpetersäure in der auf S. 351 beschriebenen Weise auf einen Arsengehalt. Bei dem weiſsen Phosphor fällt eine Prüfung auf Arsen im Marsh'schen Apparat (S. 364), wenn es sich um Handelsware handelt, immer positiv aus. Dies verdient auch in toxikologischer Hinsicht wohl beachtet zu werden.

Prüfung.

Verwendung.

Nur eine kleine Menge Phosphor findet, in minimalen Dosen (Maximaldosis 1 mg, am Tage 5 mg), Verwendung als Medikament, eine gröſsere wird zu Vergiftungszwecken benutzt (Rattengift, Phosphorlatwergen), die Haupt-

menge des Phosphors, und zwar sowohl des weifsen als des roten Phosphors, dient der Zündwarenfabrikation.

Zündholzindustrie.

Bis Anfang dieses Jahrhunderts war in den civilisirten Ländern zur Feuererzeugung nur ein einziges Zündmittel im Gebrauch, welches aus Feuerstein, Stahl und Zündschwamm bestand. 1823 kam die Döbereiner'sche Zündmaschine (S. 122, Figur 46) in den Handel, welche aber zu schwer transportabel war. Bereits im Jahre 1812 waren die von Chancel erfundenen Tunkfeuerzeuge aufgekommen, die auf der Eigenschaft der Chlorsäure beruhten, sich in Berührung mit brennbaren Substanzen zu entzünden. Das Ende eines Hölzchens war mit Schwefel, die äufserste Kuppe mit Kaliumchlorat überzogen; durch Eintunken in ein Gefäfs mit Asbest und konzentrirter Schwefelsäure setzte man die Chlorsäure in Freiheit, welche dann den Schwefel und das Holz entzündete. Die ersten Reibzündhölzer, die im Jahre 1832 in den Handel kamen, trugen an ihrer empfindlichen Spitze ein Gemisch von Kaliumchlorat und Schwefelantimon, welches sich durch starke Reibung entzündete. Noch in demselben Jahre tauchten die ersten Phosphorzündhölzchen auf, die sich sehr rasch verbreiteten, da der Phosphor bereits seit der Mitte des siebzehnten Jahrhunderts als einer der kostbarsten und merkwürdigsten Körper bekannt war. 1848 entdeckte der deutsche Chemiker Böttger die „Sicherheitszündhölzer", welche eine Zündmasse aus Kaliumchlorat und Schwefelantimon enthalten, wie die ältesten Reibzündhölzer, aber mit so viel Zusätzen und Bindemitteln, dafs die Mischung durch Reibung nur sehr schwer sich entzündet, leicht dagegen an einer Reibfläche, welche roten Phosphor enthält. Diese von Schweden aus zuerst in grofsen Massen in den Handel gebrachten Hölzer mit besonderer Reibfläche haben seitdem für den feineren Bedarf die Zündhölzer mit weifsem Phosphor, welche an jeder rauhen Fläche zünden, vielfach verdrängt, was zum Teil dem Umstande zuzuschreiben ist, dafs man in neuerer Zeit den bei der Verbrennung lästig fallenden Schwefelüberzug der Hölzchen durch einen Überzug von Weichparaffin ersetzte, und für diese veränderten Bedingungen das weiche poröse Holz der schwedischen Waldungen ein besonders geeignetes Material abgab.

Wirklich phosphorfreie Zündwaren, welche weder in der Zündmasse noch in der Reibfläche Phosphor enthalten, sind sehr feuergefährlich und gegenwärtig für häusliche Zwecke fast gar nicht mehr im Handel, da sich der Phosphor mit viel gröfserer Sicherheit behandeln läfst, als das Knallquecksilber oder die Mischungen von Chloraten mit leicht entzündbaren Substanzen, welche den wirksamen Teil solcher phosphorfreien Zündwaren ausmachen.

Statistisches.

Phosphor wird hauptsächlich in Frankreich und England hergestellt. Die jährliche Produktion beträgt insgesamt gegen 3000 Tonnen. Der Preis ist ziemlich schwankend und stellt sich im Grofsen durchschnittlich auf $3^1/_2$ Mark pro Kilogramm.

Geschichtliches.

Geschichtliches: Der Phosphor wurde zuerst 1669 von Brandt in Hamburg entdeckt, der ihn durch Glühen von eingedampftem Harne gewann. Bald darauf stellten ihn auch Kunkel und Boyle dar, aber erst, nachdem Marggraf 1757 die Phosphorsäure entdeckt hatte, zeigten Gahn und Scheele, dafs der Phosphor ein Hauptbestandteil der Knochen sei und lehrten ihn aus diesen darzustellen. Der rote Phosphor wurde im Jahre 1845 von Schrötter entdeckt.

Verbindungen des Phosphors.

Oxyde und Hydroxyde des Phosphors.

Bei vorsichtiger Oxydation addirt das Phosphormolekül P_4 6 Atome Sauerstoff, ohne sich dabei zu spalten, zu Phosphorsuboxyd P_4O und zu Phosphorhexoxyd P_4O_6:

$$2P_4 + O_2 = 2P_4O;$$
$$P_4 + 3O_2 = P_4O_6.$$

Mit überschüssigem Sauerstoff bei höherer Temperatur entsteht Phosphorpentoxyd P_2O_5. Ein Phosphortetroxyd P_2O_4 scheint sich beim Erhitzen des Hexoxydes P_4O_6 auf 300 bis 400° zu bilden und ist vielleicht dem Stickstofftetroxyd N_2O_4 analog. Die Konstitution des Phosphorhexoxydes P_4O_6 ist unbekannt; wahrscheinlich steht es dem Phosphormolekül P_4 noch sehr nahe und enthält die vier Phosphoratome in direkter Bindung. Jedenfalls ist dies beim Phosphorsuboxyd P_4O der Fall. Im Phosphorpentoxyd ist der Phosphor offenbar fünfwertig; es entspricht der Formel:

$$\begin{array}{ccccc} O & & & & O \\ \| & & & & \| \\ P & - & O & - & P \\ \| & & & & \| \\ O & & & & O \end{array}.$$

Diesem Pentoxyd entspricht die Hydroxylverbindung $P(OH)_5$, welche durch Abspaltung von Wasser, ganz ebenso, wie wir dies bei der entsprechenden Stickstoffverbindung $N(OH)_5$ beschrieben haben (S. 153 und 160), in eine Reihe neuer, ihr nahe verwandter Verbindungen übergehen kann. Die Beständigkeit dieser Verbindungen ist beim Phosphor eine andere als beim Stickstoff. Während die Verbindung $N(OH)_5$ sehr leicht zwei Moleküle Wasser abgiebt unter Bildung der einbasischen Salpetersäure:

$$N(OH)_5 = HNO_3 + 2H_2O,$$

spaltet die entsprechende Verbindung des Phosphors zunächst nur ein Molekül Wasser ab unter Bildung der dreibasischen Phosphorsäure:

$$P(OH)_5 = H_3PO_4 + H_2O,$$

welche erst bei sehr hoher Temperatur ein weiteres Molekül Wasser verliert und in die einbasische Metaphosphorsäure übergeht:

$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O.$$

Diese letztere Reaktion vollzieht sich in mehreren Phasen, von denen sich eine leicht festhalten läſst. Es spaltet sich nämlich zunächst aus zwei Molekülen der dreibasischen Phosphorsäure nur ein Molekül Wasser ab, wodurch die vierbasische Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$ entsteht:

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ O{=}P{-}OH \\ | \\ OH \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ | \\ HO{-}P{=}O \\ | \\ OH \end{array} = \begin{array}{c} OH \quad OH \\ | \qquad | \\ O{=}P{-}O{-}P{=}O \\ | \qquad | \\ OH \quad OH \end{array} + H_2O.$$

Gegen Sauerstoff dreiwertig aufzutreten, zeigt der Phosphor sehr geringe Neigung. Das Phosphorhydroxyd $P(OH)_3$ ist nur in einigen organischen Verbindungen bekannt; sobald man es in freiem Zustande darstellen will, lagert es sich in eine Verbindung des fünfwertigen Phosphors, die phosphorige Säure, um (Michaelis und Becker):

```
OH            H
|             |
P–OH   =   O=P–OH
|             |
OH            OH
```

Phosphorhydroxyd , Phosphorige Säure.

Die Umsetzung erinnert sehr an die Verwandlung des ebenfalls nur in Form organischer Verbindungen erhältlichen, in freiem Zustande aber nicht beständigen Hydroxyds des vierwertigen Schwefels $SO(OH)_2$ in ein Derivat eines sechswertigen Schwefels, die schweflige Säure (S. 239). Wie die schweflige Säure aus der Schwefelsäure dadurch entsteht, dafs ein Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt wird, so die phosphorige Säure aus der dreibasischen Phosphorsäure. Dieser Prozefs läfst sich beim Phosphor noch einmal wiederholen und führt dann zur unterphosphorigen Säure:

```
   OH              H               H
   |               |               |
O=P–OH   ⟶    O=P–OH   ⟶    O=P–OH
   |               |               |
   OH              OH              H
```

Phosphorsäure Phosphorige Säure Unterphosphorige Säure.

Diese Phosphorverbindungen unterscheiden sich von den in gewisser Hinsicht ähnlichen Verbindungen des Schwefels dadurch, dafs Wasserstoffatome, welche direkt mit Phosphor verbunden sind, nicht durch Metall ersetzbar sind, wie dies doch bei den direkt an Schwefel gebundenen Wasserstoffatomen der schwefligen Säure, des Schwefelwasserstoffs und der Thioschwefelsäure der Fall ist, welche geradezu einen sauren Charakter tragen. Infolgedessen ist von den drei besprochenen Säuren des Phosphors nur die Phosphorsäure H_3PO_4 dreibasisch, die phosphorige Säure H_3PO_3 dagegen zweibasisch, die unterphosphorige Säure H_3PO_2 einbasisch.

Gegen Chlor und gegen Wasserstoff tritt der Phosphor dreiwertig auf und bildet die Verbindungen PCl_3 und PH_3. Diese Verbindungen vermögen aber bei niederer Temperatur noch zwei weitere Affinitäten zu äufsern; das Phosphorchlorür PCl_3 addirt direkt Chlor und bildet das feste Phosphorchlorid PCl_5; eine Verbindung PH_5 ist freilich ebensowenig darstellbar wie ein Körper NH_5, aber die beiden Affinitäten des Phosphors, welche im Phosphorwasserstoff PH_3 noch frei sind, äufsern sich darin, dafs der Phosphorwasserstoff, analog dem Ammoniak, Säuren unter Bildung salzartiger Verbindungen zu addiren vermag. Die bekannteste dieser Verbindungen ist das Jodphosphonium PH_4J; man nennt diese Körper Phosphonium-

verbindungen, weil sie die Atomgruppe $-PH_4$ enthalten, welche dem Ammonium $-NH_4$ (S. 198), ganz analog ist.

Oxyde des Phosphors.

Phosphorsuboxyd.

Übergießt man granulirten weißen Phosphor mit einem Gemisch von 1 Volum 10prozentiger Natronlauge und 2 Volumen Alkohol, so entsteht allmählich eine dunkelrote Lösung, welche auf Zusatz verdünnter Säuren Phosphorsuboxyd P_4O fallen läßt. Phosphorsuboxyd bildet ein gelbes bis orangerotes Pulver, welches an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht und Phosphorwasserstoff bildet. Im feuchten Zustande entzündet es sich schon bei 90°: erhitzt man es trocken unter Luftabschluß, so zerfällt es in Phosphor und Phosphorpentoxyd.

Phosphorhexoxyd.

Das Phosphorhexoxyd, $P_4O_6 = 218,27$, ist ein Produkt der unvollständigen Verbrennung des Phosphors in trockener Luft bei niederer Temperatur und enthält 56,37 Prozent Phosphor neben 43,63 Prozent Sauerstoff. Ehe man sein Molekulargewicht kannte, welches sowohl durch die Dampfdichte als auch aus der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol bestimmt werden kann, bezeichnete man diese Verbindung als Phosphortrioxyd, weil die Zusammensetzung mit der Formel P_2O_3 im Einklange schien. Ganz verwerflich ist der veraltete Name „Phosphorigsäureanhydrid“, denn mit der phosphorigen Säure hat das Phosphorhexoxyd seinem chemischen Verhalten nach nichts zu thun. Es bildet bei freiwilliger Sublimation im Vakuum große Krystalle, welche bei 22,5° schmelzen und beim Erkalten wieder zu langen Säulen erstarren. Warmes Wasser wirkt auf das Oxyd mit großer Heftigkeit ein, wobei sich neben unlöslichen, amorphen, noch wenig untersuchten Substanzen dreibasische Phosphorsäure H_3PO_4 und Phosphorwasserstoff PH_3 bildet.

Phosphortetroxyd.

Erhitzt man Phosphorhexoxyd auf 300 bis 400°, so spaltet sich freier Phosphor ab und es entsteht ein neues Oxyd, welches als Phosphortetroxyd P_2O_4 angesprochen wird.

Phosphorpentoxyd.

Das normale Produkt der Verbrennung des Phosphors bei genügendem Sauerstoffzutritt ist das Phosphorpentoxyd P_2O_5:

$$P_4 + 5\,O_2 = 2\,P_2O_5.$$

Darstellung.

Man erhält es durch Verbrennung von Phosphor in vollkommen trockener, atmosphärischer Luft. Das Anhydrid setzt sich dabei in weißen, schneeähnlichen Flocken am Boden und an den Wandungen des Gefäßes ab und muß so rasch wie möglich mit einem Platinspatel gesammelt und in einer vollkommen trockenen Flasche aufbewahrt werden.

Eigenschaften.

Das Phosphorpentoxyd, $P_2O_5 = 140,90$, auch wegen seiner Beziehungen zur Phosphorsäure als Phosphorsäureanhydrid bezeichnet, besteht aus 43,64 Prozent Phosphor und 56,36 Prozent Sauerstoff. Es bildet eine weiße, schneeähnliche, flockige Masse, in Rotglut schmelzbar und sublimirbar. Durch Sublimation erhält man es in

kleinen monoklinen Krystallen, durch Schmelzen in einer glasigen Form. Es ist aufserordentlich hygroskopisch und zieht aus der Luft begierig Wasser an, indem es dabei zu einer stark sauren Masse zerfliefst, welche im wesentlichen aus Metaphosphorsäure HPO_3 besteht. Wirft man es in Wasser, so vereinigt es sich damit unter sehr starker Erhitzung in explosionsartiger Reaktion, ähnlich wie das Schwefeltrioxyd. Da das Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig ist und sich so aufserordentlich leicht mit Wasser oder Wasserdampf zu einer ebenfalls nicht flüchtigen Verbindung vereinigt, so ist es das wertvollste Trockenmittel für Gase, welches wir besitzen, und findet daher bei feineren physikalischen und chemischen Untersuchungen sehr vielfache Verwendung. Auch bei organischen Synthesen dient das Phosphorpentoxyd in ähnlicher Weise als Entwässerungsmittel, wie wir es bei der Darstellung des Stickstoffpentoxydes gesehen haben (S. 171). Das käufliche Pentoxyd enthält häufig noch unverbrannten Phosphor, namentlich roten Phosphor, der sich durch seine Farbe verrät. Es soll rein weifs aussehen, ein staubiges, lockeres (nicht backiges, feuchtes) Pulver bilden und an feuchter Luft zu einer klaren Flüssigkeit zerfliefsen, die mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag von Schwefelarsen geben darf.

Verwendung als Trockenmittel.

Prüfung.

Phosphorsäure, H_3PO_4.

Synonyma: Acidum phosphoricum (lat.); Orthophosphorsäure; dreibasische Phosphorsäure; Acide phosphorique (franz.); Phosphoric acid (engl.); Фосфорная кислота *(fosfornaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht $H_3PO_4 = 97,27$. Prozentische Zusammensetzung: 65,30 Prozent Sauerstoff, 31,62 Prozent Phosphor, 3,08 Prozent Wasserstoff. Schmelzpunkt 42°. Specifisches Gewicht der geschmolzenen Säure 1,88 bei 18°.

Vorkommen.

Aufser den bereits bei Phosphor aufgeführten tierischen Substanzen und Mineralien bilden seit einigen Jahrzehnten die Nebenprodukte der Darstellung von Schmiedeeisen, Gufseisen und Stahl eine wichtige Quelle für die Gewinnung von Phosphaten und von Phosphorsäure. Dasjenige Material, in welchem der Phosphorgehalt des Roheisens sich bei der Reinigung anhäuft, ist die Thomasschlacke, welche wesentliche Mengen von vierbasisch phosphorsaurem Calcium $Ca_4P_2O_9$ enthält. Freie Orthophosphorsäure ist in der Natur bisher noch nicht nachgewiesen. Die Knochen enthalten reichliche Mengen von phosphorsaurem Calcium, während die Säfte des tierischen Organismus, namentlich das Blut, einen grofsen Reichtum an phosphorsauren Alkalien zeigen. Im Pflanzenreiche sind vorzugsweise die Samen der Leguminosen und Cerealien durch einen hohen Gehalt an Phosphaten ausgezeichnet.

Darstellung.

Wenn man Phosphor mit Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt und, nach der Auflösung sämtlichen Phosphors, die Salpetersäure

durch Abdampfen verjagt, so bleibt Phosphorsäure im Rückstande (vergl. Technik und Experimente, S. 351). Auch aus Knochenasche erhält man dreibasische Phosphorsäure durch Zerlegung mit Schwefelsäure. Die Knochenasche besteht nämlich im wesentlichen aus dreibasischphosphorsaurem Calcium, welches durch Digestion mit Schwefelsäure in schwefelsaures Calcium und dreibasische Phosphorsäure zerlegt wird. Die vom schwefelsauren Calcium abfiltrirte saure Flüssigkeit wird abgedampft, geglüht, in Wasser aufgenommen und abermals bis auf etwa 320° erhitzt, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, und hierauf wieder in Wasser gelöst, wobei etwas phosphorsaures Magnesium unlöslich abgeschieden wird, welches ebenfalls aus Knochenasche stammt.

Eigenschaften.

Die wässerige dreibasische Phosphorsäure hat im konzentrirtesten Zustande Syrupkonsistenz, mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Wasser, und bildet damit eine wasserklare, farblose, stark sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit, welche nur sehr geringe ätzende Eigenschaften besitzt und vollkommen ungiftig ist.

Specifisches Gewicht verdünnter Phosphorsäure bei 15°:

Gehalt an H_3PO_4 Prozent	Specifisches Gewicht	Gehalt an H_3PO_4 Prozent	Specifisches Gewicht
5	1,028	45	1,306
10	1,057	50	1,349
15	1,087	55	1,393
20	1,120	60	1,440
25	1,153	70	1,537
30	1,189	80	1,648
35	1,226	90	1,767
40	1,265	100	1,887

Sie ist ein gutes Lösungsmittel für phosphorsaures Calcium, nicht aber für Metalle und Metalloxyde, mit denen sie meist unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen giebt. Sie ist eine schwächere Säure, wie Salpetersäure und Schwefelsäure; allein, da sie weniger flüchtig ist als diese, so treibt sie dieselben in der Hitze aus ihren Verbindungen aus. Sie kann aus ihrer syrupdicken Lösung auch krystallisirt erhalten werden, und bildet dann vier- und sechsseitige schiefe Prismen. Wird ihrer Auflösung in Wasser von bekanntem Wassergehalte so viel Wasser durch Abdampfen entzogen, dafs der Rückstand das specifische Gewicht 1,88 und genau die der Formel H_3PO_4 entsprechende Zusammensetzung zeigt, so erstarrt er beim Erkalten zu einer Krystallmasse vom Schmelzpunkt 41,8°. Die dreibasische Phosphorsäure fällt Albumin nicht, und giebt auch mit Chlorbaryum keinen Niederschlag. Salpetersaures Silber erzeugt in den Lösungen ihrer Salze einen zeisiggelben

Salpetersaures Silber giebt einen gelben Niederschlag, Albumin keinen.

Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silber. Sie bildet drei Reihen von Salzen.

Wird die Lösung der dreibasischen Phosphorsäure bis zur Syrupkonsistenz abgedampft, so verändert sie sich nicht; wird aber dieser Syrup noch stärker erhitzt, so geht er in Pyrophosphorsäure über; geglüht, verwandelt sich diese in Metaphosphorsäure; diese aber verflüchtigt sich bei Rotglut als solche.

Metaphosphorsäure.

Die Metaphosphorsäure oder einbasische Phosphorsäure (*acidum phosphoricum glaciale*), $HPO_3 = 79{,}39$, wird so als eine glasartige Masse von eisähnlichem Aussehen erhalten, die in reinem Zustande 60,01 Prozent Sauerstoff, 38,73 Prozent Phosphor und 1,26 Prozent Wasserstoff enthält; die käufliche Metaphosphorsäure ist selten frei von Natron, Kalk oder Magnesia. Je mehr sie von diesen Basen enthält, desto mehr gleicht die geschmolzene Masse dem Glase (daher die Namen glasige Phosphorsäure oder Phosphorglas); die reine Säure ist dagegen klebrig und zerfliefst sehr leicht an der Luft. In Wasser löst sie sich zunächst unverändert auf; die Lösung zeigt die Eigenschaft, Chlorbaryumlösung zu fällen und in einer filtrirten Lösung von Hühnereiweifs in Wasser einen sehr voluminösen Niederschlag zu erzeugen. Beim langen Stehen, schneller beim Kochen, verlieren sich diese Eigenschaften, indem die Metaphosphorsäure allmählich in gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure übergeht:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4.$$

Diese Umwandlung läfst sich beschleunigen, wenn man der Lösung starke Säuren oder Alkalien zusetzt, indessen ist es nicht ganz leicht, sie völlig bis zu Ende zu führen. Der Vorgang erscheint auf den ersten Blick einfach als Umkehrung der beim Erhitzen der dreibasischen Phosphorsäure auftretenden Reaktion:

$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O,$$

in Wirklichkeit besteht aber zwischen beiden Prozessen eine sehr wesentliche Verschiedenheit. Bei der Wasserabspaltung aus dreibasischer Phosphorsäure tritt zuerst Pyrophosphorsäure auf; bei der Addition von Wasser an Metaphosphorsäure bildet sich dagegen ohne Zwischenprodukt sofort dreibasische Phosphorsäure. Die Metaphosphorsäure entsteht auch aus Phosphorpentoxyd leicht, läfst sich aber nicht durch Wasserentziehung in das Pentoxyd zurückverwandeln.

Pyrophosphorsäure.

Die Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7 = 176{,}70$, entsteht durch Einwirkung von Metaphosphorsäure HPO_3 oder von Phosphoroxychlorid $POCl_3$ auf gewöhnliche Phosphorsäure H_3PO_4 in der Wärme; man stellt sie dar durch Erhitzen von gewöhnlicher Phosphorsäure auf 213°; wenn eine mit Wasser verdünnte Probe mit Silbernitrat keinen gelben Niederschlag mehr giebt, sondern einen rein weifsen, so ist die Reaktion beendigt. In Wasser ist sie sehr leicht löslich; die wässerige Lösung ist noch beständiger als diejenige der Metaphosphorsäure; um

sie vollständig in gewöhnliche Phosphorsäure zurückzuverwandeln, mufs man sie mit mäfsig konzentrirter Schwefelsäure kochen oder mit Alkalien schmelzen. Pyrophosphorsäure enthält 62,94 Prozent Sauerstoff, 34,80 Prozent Phosphor und 2,26 Prozent Wasserstoff; sie wird auch als Paraphosphorsäure bezeichnet.

Phosphate.

Die gewöhnliche Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure und bildet drei Reihen von Salzen, z. B. drei Natriumsalze:

NaH_2PO_4	Na_2HPO_4	Na_3PO_4
1. Mononatriumphosphat	2. Dinatriumphosphat	3. Trinatriumphosphat

Von den Alkalisalzen, die alle leicht löslich sind, sind die der ersten Reihe angehörigen stark sauer, die der dritten Reihe ätzend alkalisch, beständig sind hier nur die Salze der zweiten Reihe; sie schmecken brotartig und reagiren auf Lackmus deutlich alkalisch, gegen Phenolphtaleïn dagegen neutral. Die Phosphorsäure verhält sich demnach gegen Alkalien so wie eine ziemlich schwache Säure: die normalen Salze, in denen alle vertretbaren Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind, und die man sonst auch als neutrale Salze zu bezeichnen pflegt (vergl. S. 165), verdienen in diesem Falle einen solchen Namen nicht. Auch die Salze der zweiten Reihe, welche doch schon ein freies, durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthalten, reagiren noch, wenngleich schwach, alkalisch, und können daher nicht wohl als „saure Salze“ bezeichnet werden, wozu man doch nach ihrer Zusammensetzung versucht sein könnte. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man bei schwachen Säuren häufig; besonders ausgeprägt werden wir sie bei den Dikarbonaten wiederfinden (vergl. unten bei Kohlenstoff). Soweit bieten also die Erscheinungen bei der Phosphorsäure dem Verständnis keine besonderen Schwierigkeiten. Sehr merkwürdige Erscheinungen begegnen uns aber, wenn wir von den Alkalisalzen der Phosphorsäure zu ihren Verbindungen mit Schwermetallen übergehen. Im allgemeinen haben die Hydroxyde der Schwermetalle die Fähigkeit, Säuren fest zu binden, in geringerem Mafse als die Alkalien; diese gelten als starke, jene als schwache Basen (vergl. S. 164). Um so auffallender mufs es erscheinen, dafs die Phosphorsäure mit den Schwermetallen meist aufserordentlich beständige Verbindungen liefert, in denen sämtliche drei Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind. Von diesen Verbindungen, die alle in Wasser, häufig auch in verdünnten Säuren unlöslich sind, haben besondere Wichtigkeit das gelbe Silberphosphat Ag_3PO_4, das braune Ferriphosphat $FePO_4$, das Stanniphosphat $Sn_3(PO_4)_4$ (vergl. S. 166) und das phosphorsaure Uranyl. Mit den Alkalierdmetallen bildet die Phosphorsäure ebenfalls unlösliche normale Phosphate, wie z. B. Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$, die aber in Säuren sehr leicht unter Bildung saurer Salze löslich sind. Werden von den drei Wasserstoffatomen der Phosphorsäure zwei durch ein zweiwertiges Alkalierdmetall, das dritte durch Ammonium, Rubidium oder Kalium ersetzt, so entstehen sehr einfache charakteristische Doppelsalze, von denen namentlich das Ammoniummagnesiumphosphat NH_4MgPO_4 zu merken ist.

Metaphosphate und Pyrophosphate.

Die Metaphosphate entstehen beim Glühen der Phosphate der ersten Reihe, die Pyrophosphate beim Glühen der Phosphate der zweiten Reihe, z. B.:

$$NaH_2PO_4 = NaPO_3 + H_2O;$$
$$2\,Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Calciumpyrophosphat kommt als Mineral vor (Pyrophosphorit von Westindien). Das ebenfalls unlösliche weifse Bleipyrophosphat giebt mit Schwefelwasserstoff neben schwarzem Schwefelblei eine Lösung von freier

Pyrophosphorsäure, die sich in der Kälte ohne Zersetzung eindunsten läfst. Die Metaphosphate besitzen die Eigentümlichkeit, im Schmelzflusse Metalloxyde aufzulösen unter Bildung von Glasflüssen, welche häufig eine charakteristische Färbung besitzen. Dies benutzt man in der analytischen Chemie zur Erkennung der Metalloxyde. Welche Reaktionen bei dieser Glasbildung vor sich gehen, wird bei Kieselsäure näher besprochen werden.

Nachweis und Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Erkennung der Phosphorsäure ist dadurch einigermafsen erschwert, dafs die verschiedenen Formen, in denen die Phosphorsäure auftritt, in ihren Reaktionen erheblich von einander abweichen. Hat man nur auf die gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure Rücksicht zu nehmen, so gelingt die Abscheidung leicht in der Weise, dafs man die salpetersaure Lösung bei sehr gelinder Wärme mit einer ebenfalls salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammonium versetzt, wobei gelbes, unlösliches phosphormolybdänsaures Ammonium ausfällt. Pyrophosphorsäure oder Metaphosphorsäure müssen durch Schmelzen mit Ätzalkalien aufgeschlossen werden, ehe man diese Probe anstellt. Zur Bestimmung der Phosphorsäure löst man das phosphormolybdänsaure Ammonium in Ammoniak und versetzt mit einer salmiakhaltigen ammoniakalischen Lösung von Chlormagnesium. Es fällt Ammoniummagnesiumphosphat, welches beim Glühen in das bequem wägbare Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7$ übergeht.

Will man Metaphosphorsäure als solche erkennen, so genügt die Reaktion mit Eiweifs und mit Chlorbaryum; freie Phosphorsäure fällt Chlorbaryum nur dann, wenn sie in Form von Metaphosphorsäure vorhanden ist. Die Pyrophosphorsäure ist von der gewöhnlichen Phosphorsäure am leichtesten durch die weifse Farbe ihres Silbersalzes zu unterscheiden und von der Metaphosphorsäure dadurch, dafs sie mit den Lösungen von Eiweifs und von Chlorbaryum nicht reagirt.

Verwendung und Prüfung.

Phosphorsäure findet als Genufsmittel (zu Limonaden und dergl.) Verwendung. Sie mufs frei sein von Salpetersäure, Schwefelsäure, Schwermetallen, Erden und von Arsen. Auch ein Gehalt an Pyrophosphorsäure würde zu beanstanden sein, da diese gesundheitsschädlich wirkt. Metaphosphorsäure dient zum Nachweis von Eiweifs in tierischen Flüssigkeiten, sowie zur Darstellung von Gläsern für feinere optische Zwecke. Zur Prüfung löst man sie in wenig rauchender Salzsäure, wobei ein etwaiger Natriumgehalt in Form von Chlornatrium unlöslich zurückbleibt.

Phosphorige Säure, H_3PO_3.

Synonyma: Acidum phosphorosum (lat.); Acide phosphoreux (franz.); Phosphorous acid (engl.).

Molekulargewicht $H_3PO_3 = 81,39$. Prozentische Zusammensetzung: 58,53 Prozent Sauerstoff, 37,78 Prozent Phosphor, 3,69 Prozent Wasserstoff.

Bildung.

Phosphorige Säure erhält man durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Wasser (vergl. S. 343 und 352):

$$PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_3.$$

Auch wenn Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt wird, bildet sich unter anderem phosphorige Säure.

Eigenschaften.

Die phosphorige Säure bildet farblose, leicht lösliche Krystalle oder in weniger reinem Zustande eine syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit. Beim Erhitzen setzt sie sich in Orthophosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas um:

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3.$$

Die phosphorige Säure ist ein sehr starkes Reduktionsmittel.

Die phosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel, indem sie grofse Neigung besitzt, sich zu Orthophosphorsäure zu oxydiren, und daher der Luft und vielen Metalloxyden den Sauerstoff entzieht. Sie wurde früher für sehr giftig gehalten, besitzt aber nach neueren Untersuchungen keine nennenswerten toxischen Eigenschaften.

Sie enthält, wie obige Formel lehrt, drei Atome Wasserstoff, von denen aber nur zwei durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung leicht vertreten werden können. Dies findet in der auf S. 331 gegebenen Strukturformel der phosphorigen Säure seine Erläuterung. Von den drei Atomen Wasserstoff sind nämlich nur zwei Hydroxylgruppen angehörig, mithin auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle ersetzbar: das dritte ist direkt an den Phosphor angelagert. Die Salze der phosphorigen Säure setzen sich beim Erhitzen in pyrophosphorsaure und Phosphorwasserstoff um.

Polyphosphorige Säuren und Unterphosphorsäure.

Wenn sich mehrere Moleküle phosphoriger Säure unter Wasserabspaltung kondensiren, so entstehen polyphosphorige Säuren: $H_4P_2O_5$, $H_5P_3O_7$, $H_7P_5O_{11}$. Tritt eine solche Wasserabspaltung zwischen einem Molekül phosphoriger Säure und einem Molekül Phosphorsäure ein, so gelangen wir zur Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$. Da sich diese, wie Salzer fand, bei der langsamen Oxydation feuchten Phosphors P_4 neben phosphoriger Säure direkt bildet, so enthält sie wahrscheinlich die beiden Phosphoratome noch in direkter Bindung:

$P(OH)_4$ | $P(OH)_4$	$PO(OH)_2$ | $PO(OH)_2$
Unterphosphorsäurehydrat, Schmelzpunkt 62°	Unterphosphorsäure, Schmelzpunkt 70°.

Unterphosphorige Säure, H_3PO_2.

Molekulargewicht H_3PO_2 = 65,51. Prozentische Zusammensetzung: 48,49 Prozent Sauerstoff, 46,93 Prozent Phosphor, 4,58 Prozent Wasserstoff.

Bildung.

Wenn man Phosphor mit Kali, Kalk oder Baryt und Wasser kocht, so bildet sich ein unterphosphorigsaures Salz, unter gleichzeitiger Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas. Die freie Säure erhält man durch Zerlegung des unterphosphorigsauren Baryums mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Behandlung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff (S. 353).

Eigenschaften.

Im reinen Zustande bildet die unterphosphorige Säure eine weifse, aus grofsen Krystallblättern bestehende Masse, die bei + 17,4° schmilzt, in jedem Verhältnisse in Wasser löslich ist und sehr leicht zu einer

sauren syrupdicken Flüssigkeit zerfliefst. Sie zersetzt sich beim Erhitzen in Orthophosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas:

$$2\,H_3PO_2 = PH_3 + H_3PO_4.$$

Auch die unterphosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel, welches aus sehr vielen Metalllösungen regulinisches Metall ausscheidet; sie reduzirt auch H_2SO_4 zu SO_2 und S.

Sie ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel.

Obgleich die unterphosphorige Säure drei Atome Wasserstoff enthält, so ist sie doch nur einbasisch und liefert nur eine Reihe von Salzen mit 1 Atom Metall. Dieses Verhalten erklärt sich, wenn man annimmt, dafs sie nur ein Hydroxyl enthält, während die beiden andern Wasserstoffatome direkt an den Phosphor gebunden sind (S. 331). Ihre Salze verwandeln sich bei Zutritt der Luft allmählich in orthophosphorsaure Salze. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff und hinterlassen ein Gemenge von meta- und pyrophosphorsaurem Salz, oder von metaphosphorsaurem Salz und Phosphormetall. Beim Kochen mit Kalihydrat in wässeriger Lösung entwickeln sie Wasserstoffgas und verwandeln sich in orthophosphorsaure Salze. Neuerdings hat man vorgeschlagen, unterphosphorigsaure Salze in der Zündholzindustrie zu verwenden.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Die einfachste Verbindung des Phosphors mit Wasserstoff ist das dem Ammoniak analoge Phosphorwasserstoffgas PH_3. Der flüssige Phosphorwasserstoff $H_2P{-}PH_2$ ist dem Hydrazin $H_2N{-}NH_2$ analog (S. 192). Dem Phosphormolekül P_4 steht offenbar der feste Phosphorwasserstoff P_4H_2 sehr nahe, den man durch Auflösung von Phosphorcalcium in warmer konzentrirter Salzsäure bei Abschlufs der Luft erhält.

Fester Phosphorwasserstoff.

Wenn sich kein Gas mehr entwickelt, so wird der Rückstand mit kaltem Wasser abgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. Er bildet sich aufserdem noch auf mannigfaltige Weise: durch Behandlung von Phosphorkalium mit Wasser, durch Einwirkung von Chlor auf Phosphorwasserstoffgas, durch Einleiten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase in konzentrirte Salzsäure, endlich durch freiwillige Zersetzung des letzteren im Tageslichte. Frisch bereitet, bildet der feste Phosphorwasserstoff ein schön gelbes, flockiges Pulver, am Lichte sich allmählich orange färbend, geschmack- und geruchlos, oder (wenn nicht ganz rein) von schwachem Phosphorgeruch, schwerer als Wasser, im Dunkeln nicht leuchtend, in trockener Luft sich unzersetzt erhaltend. Bis auf 200° C. erhitzt, oder mit einem Hammer geschlagen, entzündet er sich; an feuchter Luft zersetzt er sich allmählich, durch oxydirende Agentien rasch und zuweilen mit Explosion. In Wasser und Alkohol ist er unlöslich. Unter diesen Flüssigkeiten dem Sonnenlichte ausgesetzt, oxydirt er sich allmählich unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4.

Molekulargewicht $P_2H_4 = 65{,}50$. Specifisches Gewicht 1,016 bei 16°. Prozentische Zusammensetzung: 93,90 Prozent Phosphor, 6,10 Prozent Wasserstoff.

Der flüssige Phosphorwasserstoff bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf gasförmigen Phosphorwasserstoff. Ein Ge-

Bildung.

misch von festem, flüssigem und gasförmigem Phosphorwasserstoff entsteht aus Phosphorcalcium und Wasser.

Darstellung.

In eine dreihalsige Flasche von 2 Liter Inhalt bringt man $1^1/_2$ Liter Wasser, leitet Wasserstoff durch den Apparat, erwärmt im Wasserbade auf 60° und giebt durch eine weite Glasröhre, welche durch den mittelsten Hals der Flasche geht und bis in das Wasser eintaucht, im Laufe von 15 bis 20 Minuten 50 g Phosphorcalcium in erbsengrofsen Stücken hinein. Die abziehenden Gase treten durch eine leere Flasche, in der sich das Wasser kondensirt, und dann in ein Kondensationsgefäfs, welches durch Eiswasser gekühlt wird. Hier verdichtet sich der flüssige Phosphorwasserstoff.

Eigenschaften.

Der Phosphorwasserstoff P_2H_4 bildet eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt, ohne sich darin zu lösen. Er ist nur unter teilweiser Zersetzung flüchtig; der Siedepunkt liegt nach Gattermann bei 58°, nach andern Autoren sehr viel niedriger. Die Eigenschaften der Verbindung sind nicht mit genügender Genauigkeit bekannt, da sie der Behandlung aufserordentliche Schwierigkeiten entgegenstellt, an die Luft gebracht, schon bei gewöhnlicher Temperatur sich von selbst entzündet und mit blendendweifser Flamme unter Verbreitung dicken, weifsen Rauches verbrennt. In Terpentinöl und Alkohol ist sie löslich, zersetzt sich dabei aber äufserst rasch.

Der flüssige Phosphorwasserstoff setzt sich sehr leicht von selbst, und unter dem Einflusse vieler anderer Körper in festen Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas (nicht selbstentzündliches) um:

$$5 P_2H_4 = 6 PH_3 + P_4H_2.$$

Alle Körper, welche dem Phosphorwasserstoffgase seine Selbstentzündlichkeit nehmen, zersetzen auch den flüssigen Phosphorwasserstoff. Wird flüssiger Phosphorwasserstoff auch in nur geringer Menge brennbaren Gasen beigemischt, so erlangen dieselben die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit.

Phosphorwasserstoffgas, PH_3.

Molekulargewicht $PH_3 = 33{,}75$. Dichte (Luft = 1) 1,178 (berechnet 1,171). Prozentische Zusammensetzung: 91,11 Prozent Phosphor, 8,89 Prozent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm geben 150 ccm Wasserstoffgas und 25 ccm Phosphordampf.

Vorkommen.

Es liegt keine Thatsache vor, woraus sich das Vorkommen des Phosphorwasserstoffgases in der Natur mit Bestimmtheit ergeben würde. Man hat angeführt, dafs beim Faulen phosphorhåltiger Stoffe, so namentlich beim Faulen der Fische, Phosphorwasserstoffgas sich bilden könne, und hat damit die Sage von den Irrlichtern in Zusammenhang gebracht, ohne aber irgend welche Beweise zu liefern.

Darstellung.

Das Phosphorwasserstoffgas bildet sich durch Erhitzen von Phosphor mit Kalk- oder Barythydrat, oder durch Kochen von Phosphor mit konzentrirter Kalilauge:

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{PH_3} + \underset{\text{Unterphosphorigsaures Kalium.}}{3KH_2PO_2}$$

Auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium durch Wasser, und durch Behandlung eines Gemenges von Phosphorkupfer und Cyankalium mit Wasser erhält man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Das nicht selbstentzündliche erhält man durch Erhitzen von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure, ferner bei Zersetzung des Phosphorcalciums durch Chlorwasserstoffsäure, bei Behandlung von Kaliumhydroxyd und Phosphor mit Weingeist, endlich, wenn man ein Gemisch von Phosphorkupfer und Cyankalium statt mit Wasser mit Weingeist behandelt. Das nach diesen Methoden dargestellte Gas enthält stets Wasserstoffgas beigemengt.

Völlig reines, nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas erhält man durch Zersetzung von Jodphosphonium PH_4J (s. unten) durch Alkalien:

$$PH_4J + KOH = PH_3 + KJ + H_2O.$$

Eigenschaften.

Phosphorwasserstoff PH_3 ist luftförmig und verdichtet sich erst bei ziemlich starkem Drucke (etwa 30 Atmosphären) zu einer bei -85^0 siedenden Flüssigkeit, welche bei noch niedrigerer Temperatur zu einer durchscheinenden, krystallinischen, bei $-132{,}5^0$ schmelzenden Masse erstarrt. Das Gas ist in Wasser unlöslich, wird aber von einer salzsauren Kupferchlorürlösung reichlich aufgenommen, indem sich eine Verbindung von der Zusammensetzung PH_3CuCl bildet. Wenn man diese Lösung erwärmt, entwickelt sich reines Phosphorwasserstoffgas. Der Geruch des Phosphorwasserstoffgases ist widerwärtig und erinnert an faule Fische; das Gas ist sehr giftig.

Selbstentzündliches und nicht selbstentzündliches Gas.

Das sogenannte **selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas** ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, sich, sowie es an die Luft kommt, von selbst zu entzünden, und mit grofsem Glanze zu Phosphorsäure zu verbrennen; wenn das Gas in einzelnen Blasen aus Wasser an die Luft tritt, so erzeugen dieselben, indem sie verbrennen, einen dicken, weifsen Rauch, der sehr regelmäfsige Ringe bildet, die sich langsam in die Luft erheben. Längere Zeit über Quecksilber aufbewahrt, erleidet das Gas eine Veränderung, indem sich an den Gefäfswänden ein gelber Absatz bildet, worauf das Gas dann seine Selbstentzündlichkeit verloren hat. — Die zweite Modifikation, das **nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas**, entzündet sich an der Luft von selbst zwar nicht, wohl aber schon, wenn es bis auf 100^0 erwärmt wird, oder mit einem brennenden Körper in Berührung kommt. Seine übrigen Eigenschaften sind dieselben, wie die des selbstentzündlichen Gases.

Die Selbstentzündlichkeit rührt von einer geringen Beimengung flüssigen Phosphorwasserstoffs her.

Die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases ist keine dem **vollkommen** reinen Gase zukommende Eigenschaft, sondern rührt nur davon her, dafs dem Gase eine kleine Menge des flüssigen Phosphorwasserstoffs P_2H_4 beigemengt ist, der die Fähigkeit besitzt, sich an der Luft von selbst zu entzünden, und auch andern brennbaren Gasen, z. B. dem Wasserstoff, Selbstentzündlichkeit zu verleihen. Indem das selbstentzündliche Gas längere Zeit aufbewahrt wird, wird

dieser Körper zersetzt, und deshalb geht dadurch die Selbstentzündlichkeit verloren. Alle diejenigen Substanzen, welche den flüssigen Phosphorwasserstoff zersetzen, nehmen dem Gase daher auch die Selbstentzündlichkeit; dahin gehören unter andern Äther, Alkohol und Terpentinöl; wenn man aber dem nicht selbstentzündlichen Gase etwas Stickoxyd oder salpetrige Säure zumischt, so wird es wieder selbstentzündlich. Indem nämlich dadurch einem Teile des Gases PH_3 ein Atom H entzogen wird, wird der flüssige Phosphorwasserstoff gebildet, der sich als Dampf dem übrigen Gase beimengt und dasselbe entzündlich macht.

Kupfer und mehrere andere Metalle entziehen dem Gase beim Erhitzen Phosphor, indem sich Phosphormetalle bilden, und reiner Wasserstoff zurückbleibt. Silberoxyd wird durch Phosphorwasserstoff in Phosphorsilber verwandelt.

Das Phosphorwasserstoffgas hat viele Analogien mit dem Ammoniak.

Das Phosphorwasserstoffgas besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften, jedoch zeigt es nicht nur in dem Typus seiner Zusammensetzung, sondern auch in seinem Verhalten eine gewisse Übereinstimmung mit dem Ammoniak NH_3 und verbindet sich wie dieses mit Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und gewissen Chlormetallen zu Verbindungen, welche große Analogie mit den betreffenden Ammoniakverbindungen zeigen. Diese Verbindungen sind als Salze des Phosphoniumhydroxyds zu betrachten, welchem die Formel $PH_4.OH$ zukommt. Diese Verbindung bildet sich auch durch direkte Vereinigung von Phosphorwasserstoff mit Wasser, ist aber nur bei niederer Temperatur und hohem Drucke beständig.

Phosphoniumhydroxyd.

Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod.

Phospham.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid PCl_5, durch Erhitzen von Phosphor oder Phosphorcalcium mit Salmiak bildet sich ein fester, weißer Körper, das Phospham PN_2H, welches als Stickwasserstoffsäure aufgefaßt werden kann, deren eines Stickstoffatom durch ein Phosphoratom ersetzt ist (Vidal). Durch weniger erschöpfende Einwirkung von Ammoniak auf die Halogen- und Sauerstoffverbindungen des Phosphors bilden sich eine Reihe von Substanzen, welche außer Phosphor, Stickstoff und Wasserstoff auch noch Sauerstoff enthalten. Sie werden Phosphamide und Phosphaminsäuren genannt.

Phosphamide, Phosphaminsäuren.

Schwefelphosphor.

Schwefel ist in weißem Phosphor (etwa zu 25 Prozent) löslich und erniedrigt dessen Schmelzpunkt so stark, daß das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt. Verbindungen von Phosphor mit Schwefel werden erhalten, indem man ein Gemisch von rotem Phosphor mit Schwefelpulver erhitzt. Je nach dem Mengenverhältnisse erhält man dabei verschiedene Verbindungen, von denen das Phosphortrisulfid P_2S_3 hervorzuheben ist, welches zur Darstellung von Thiophen C_4H_4S Verwendung findet.

310 g roter Phosphor werden mit 480 g gepulvertem Schwefel gemischt und das Pulver löffelweise in einen auf dem Bunsenbrenner erhitzten hessischen Tiegel eingetragen. Nach dem Eintragen jeder Portion schliefst man den Tiegel mit einem Deckel, worauf sofort die Reaktion eintreten mufs. Nachdem das ganze Gemisch eingetragen ist, läfst man den Tiegel soweit erkalten, dafs die Masse nur noch eben geschmolzen ist, und giefst das Phosphorsulfid auf ein Eisenblech aus. Das erstarrte Produkt wird noch warm in Stücke geschlagen und in eine gut schliefsende Flasche gefüllt. **Darstellung von Phosphortrisulfid.**

Das Phosphortrisulfid P_2S_3 bildet harte, graugelbe, krystallinische Massen vom specifischen Gewicht 2,0 und dem Schmelzpunkt 167°, beim Liegen an der Luft wird das Phosphortrisulfid schnell feucht und entwickelt Schwefelwasserstoff. Aufser dem Phosphortrisulfid findet in der organischen Chemie mitunter auch das Phosphorpentasulfid, P_2S_5, Verwendung, welches erst bei 275° schmilzt und infolge seines hohen Siedepunktes (530°) leicht durch fraktionirte Destillation gereinigt werden kann: es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in fast farblosen Krystallen. **Phosphorpentasulfid.**

Mit Chlor vereinigt sich der Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung. Ist Phosphor im Überschusse vorhanden, so bildet sich flüssiges Phosphorchlorür, PCl_3; bei überschüssigem Chlorgas dagegen festes Phosphorchlorid, PCl_5. **Chlorphosphor.**

Phosphorchlorür, PCl_3.

Synonyma: Phosphorus trichloratus; Phosphortrichlorid, Dreifach-Chlorphosphor.

Molekulargewicht $PCl_3 = 136,29$. Specifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,613 bei 0°. Dampfdichte (Luft = 1) 4,742 (berechnet 4,721). Prozentische Zusammensetzung: 77,44 Prozent Chlor, 22,56 Prozent Phosphor. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Phosphorchlorürdampf enthalten nahezu 150 ccm Chlorgas und 25 ccm Phosphordampf.

Das Phosphorchlorür wird dargestellt, indem man Chlorgas über Phosphor leitet: **Darstellung.**

$$P_4 + 6\,Cl_2 = 4\,PCl_3.$$

Die Reaktion findet ohne äufsere Wärmezufuhr statt, indem der Phosphor mit fahlem Lichte verbrennt (S. 354). Das überdestillirende Chlorür bildet eine wasserhelle, stark rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,613 bei 0°, besitzt einen sehr heftigen, zu Thränen reizenden Geruch, siedet bei + 76° und schmilzt bei — 112°. Mit Wasser zerfällt das Chlorür unter Erhitzung in Salzsäure und phosphorige Säure:

$$PCl_3 + 3\,H_2O = 3\,HCl + H_3PO_3;$$

mit rauchender Salzsäure reagirt es weniger heftig, es entwickelt sich ein regelmäfsiger Strom von Chlorwasserstoffgas, aber die Mischung wird nicht heifs, sondern kühlt sich im Gegenteil unter die Anfangstemperatur ab; deswegen eignet sich diese Umsetzung besonders zur

Darstellung der phosphorigen Säure (S. 352). Durch Sauerstoffaufnahme geht das Phosphorchlorür, an trockener Luft langsam, schnell beim Erwärmen mit trockenen Oxydationsmitteln, in Phosphoroxychlorid $POCl_3$ über.

Verwendung.

Das Phosphorchlorür findet namentlich in der organischen Chemie Verwendung zur Darstellung von Säurechloriden, da es mit sehr vielen hydroxylhaltigen Substanzen so reagirt, daſs das Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird. Da sich daneben phosphorige Säure bildet, so darf man bei allen diesen Umsetzungen die Reaktionsmasse nur auf dem Wasserbade erwärmen, da bei höherer Erhitzung die phosphorige Säure unter Bildung von Phosphorwasserstoff zerfällt und daher leicht Explosionen eintreten. Zur Erkennung und Prüfung des Phosphorchlorürs dient die Siedepunktsbestimmung. Das Phosphorchlorür geht bereits aus dem Wasserbade leicht und vollständig über, während die andern Phosphorhalogenverbindungen wesentlich höhere Siedepunkte besitzen.

Phosphorchlorid, PCl_5.

Synonyma: Phosphorus pentachloratus (lat.); Phosphorpentachlorid.

Molekulargewicht $PCl_5 = 206,65$. Prozentische Zusammensetzung: 85,12 Prozent Chlor, 14,88 Prozent Phosphor.

Bildung und Darstellung.

Phosphorchlorid bildet sich bei der Einwirkung überschüssigen Chlorgases auf weiſsen Phosphor. Man stellt es dar durch Überleiten von Chlor über kühl gehaltenes Phosphortrichlorid bis zum Erstarren des Reaktionsproduktes:

$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5 .$$

Physikalische Eigenschaften.

Das Phosphorchlorid bildet eine feste weiſse, oder doch nur schwach gelbliche, glänzend krystallinische Masse, welche bereits bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig ist und bei etwa 148° in den luftförmigen Zustand übergeht, ohne vorher zu schmelzen (vergl. S. 146). Erhitzt man aber die Verbindung in einem geschlossenen Rohre, so schmilzt sie unter dem so erhöhten Drucke bei 148° und erstarrt beim Erkalten in durchsichtigen Säulen. Überhitzt man das luftförmig gewordene Phosphorpentachlorid, so färbt sich der zunächst farblose Dampf grünlich und diese Färbung nimmt mit der Temperatur zu. Die Ursache dieses höchst merkwürdigen Verhaltens liegt darin, daſs sich freies Chlorgas bildet, indem das Phosphorchlorid sich in ganz ähnlicher Weise zersetzt, wie dies die höheren Chloride des Schwefels bereits bei ganz niedriger Temperatur thun:

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2 .$$

Hiermit stehen auch die Volumverhältnisse des Phosphorpentachlorids in vollem Einklange.

Volumverhältnisse.

Das Volumgewicht des Phosphorchloriddampfes giebt nur bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur in einer Atmosphäre von Chlorgas der Molekularformel PCl_5 entsprechende Zahlen; in höheren Temperaturen nimmt das Volumgewicht beständig ab, indem das Chlorid in Phosphorchlorür

und Chlor zerfällt, eine Dissociation, welche bei 336° vollständig wird, so dafs dann der Dampf ein Gemenge von PCl_3 und Cl_2 darstellt, welche beiden sich aber beim Erkalten wieder zu Phosphorchlorid vereinigen.

Chemische Eigenschaften.

Das Phosphorchlorid, welches in ganz trockener Luft bei 100° bereits unverändert in farblosen Krystallen sublimirt, raucht an gewöhnlicher Luft sehr stark, indem der Phosphorchloriddampf sich mit dem Wasserdampf der Luft sofort umsetzt. In überschüssiges Wasser eingetragen, zersetzt sich das Chlorid sofort unter Zischen und starker Erhitzung. Die entstandene Flüssigkeit enthält Phosphorsäure und Salzsäure:

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl.$$

Läfst man dagegen wenig Wasser oder Wasserdampf (feuchte Luft) auf überschüssiges Phosphorchlorid einwirken, so entweicht Salzsäuregas und es hinterbleibt flüssiges Phosphoroxychlorid:

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl.$$

Verwendung.

Phosphorchlorid findet namentlich in der organischen Chemie zur Darstellung von Chloriden Verwendung. Auf hydroxylhaltige Körper wirkt es in ähnlicher Weise ein, wie das Phosphorchlorür, nur dafs sich hier als Nebenprodukt nicht phosphorige Säure, sondern Phosphoroxychlorid bildet. Aufserdem setzt es sich mit vielen sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen so um, dafs neben Phosphoroxychlorid organische Chloride entstehen, die an Stelle eines Sauerstoffatomes 2 Atome Chlor enthalten. Endlich kann das Phosphorpentachlorid auch in der Weise chlorirend wirken, dafs der Wasserstoff organischer Verbindungen durch Chlor ersetzt wird, indem sich nebenbei Salzsäuregas und Phosphorchlorür bildet. Leitet man gleichzeitig Chlorgas durch die Mischung, so wird das Phosphorchlorür sogleich wieder in Phosphorchlorid zurückverwandelt, welches wieder auf eine neue Menge der organischen Verbindung chlorirend einwirken kann. Daher ist das Phosphorchlorid ein sehr wirksamer Chlorüberträger; Kohlenwasserstoffe oder ähnliche Verbindungen, welche Chlorgas allein nicht oder doch nur sehr langsam aufnehmen, werden häufig sehr schnell und glatt unter Salzsäureentwickelung in Chlorverbindungen übergeführt, wenn man ihnen vor dem Einleiten des Chlorgases etwas Phosphorpentachlorid zugiebt.

Prüfung und Aufbewahrung.

Reines Phosphorpentachlorid mufs fast farblos sein und ein vollkommen trockenes Aussehen besitzen. Man bewahrt es in sehr sorgfältig geschlossenen Gefäfsen aus Steingut oder Glas auf, deren gut eingeschliffene Stopfen mit Vaselin gedichtet oder mit geschmolzenem Paraffin umgossen werden. Ein einmal vernachlässigtes Phosphorpentachlorid fällt meist sehr rasch der völligen Zersetzung anheim, da es ständig Salzsäuregas entwickelt und die Gefäfse infolge dieses Überdruckes nicht mehr dicht zu halten sind.

Phosphoroxychlorid, $POCl_3$.

Synonyma: Chlorphosphorsäure; Chlorphosphoryl.

Molekulargewicht $POCl_3 = 152,17$. Specifisches Gewicht 1,712 bei 0°. Schmelzpunkt wenig unter 0°, Siedepunkt 107,2°. Prozentische Zusammensetzung: 69,37 Prozent Chlor, 20,20 Prozent Phosphor, 10,43 Prozent Sauerstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Phosphoroxychloriddampf enthalten 150 ccm Chlorgas, 50 ccm Sauerstoffgas, 25 ccm Phosphordampf.

Bildung.

Phosphoroxychlorid bildet sich bei der Oxydation des Phosphorchlorürs und bei der Einwirkung von wenig Wasser oder Wasserdampf auf Phosphorchlorid, auch beim Erhitzen von Phosphorchlorid mit Phosphorpentoxyd:

$$3\,PCl_5 + P_2O_5 = 5\,POCl_3.$$

Auch viele organische Sauerstoffverbindungen verwandeln das Phosphorchlorid in Phosphoroxychlorid.

Darstellung.

Man stellt das Phosphoroxychlorid dar durch Eintragen von Kaliumchlorat in Phosphorchlorür, welches sich in einer mit Rückflufskühlung versehenen Retorte befindet:

$$3\,PCl_3 + KClO_3 = 3\,POCl_3 + KCl;$$

auch aus Phosphorpentachlorid mit Borsäure oder mit Oxalsäure:

$$2\,B(OH)_3 + 3\,PCl_5 = B_2O_3 + 3\,POCl_3 + 6\,HCl.$$

Wo es sich um Darstellung von Phosphoroxychlorid in grofsem Mafsstabe handeln sollte, kann man auch phosphorsauren Kalk bei Gegenwart von Chlorgas mit Kohle oder Kohlenoxyd reduziren.

Physikalische Eigenschaften.

Das Phosphoroxychlorid ist eine stark lichtbrechende, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die dem Phosphorchlorür sehr ähnlich riecht, aber erheblich höher siedet, nämlich bei 107,2°; bei 150° hat der Dampf eine Dichte von 5,334, bei hoher Temperatur dehnt er sich sehr stark aus, scheint sich also zu zersetzen. Bei der Abkühlung in einer Kältemischung erstarrt das Phosphoroxychlorid, schmilzt aber wieder unter 0°.

Chemische Eigenschaften.

Das Phosphoroxychlorid wirkt auf Wasser unter Erhitzung ein:

$$POCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_4 + 3\,HCl.$$

Die Salze schwacher Sauerstoffsäuren werden beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid zersetzt unter Bildung von phosphorsauren Salzen neben dem Chlorid der entsprechenden Säure. In der organischen Chemie verlaufen diese Reaktionen meist sehr glatt und das Phosphoroxychlorid dient daher zur Darstellung von Säurechloriden.

Phosphorsulfochlorid.

Die dem Phosphoroxychlorid entsprechende Schwefelverbindung, das Phosphorsulfochlorid $PSCl_3$, erhält man durch Erhitzen von Phosphorchlorür mit Schwefel auf 130° im zugeschmolzenen Rohre, sowie durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphorpentachlorid:

$$PCl_5 + H_2S = PSCl_3 + 2\,HCl,$$

daher geben auch viele Sulfide (Schwefelantimon, Schwefelkohlenstoff) mit Phosphorpentachlorid das Phosphorsulfochlorid. Dieses ist flüssig, farblos, stark lichtbrechend und riecht aromatisch. Das specifische Gewicht ist 1,682 bei 0°, der Siedepunkt 125°. Durch Wasser wird es allmählich in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff verwandelt.

Chlorphosphorstickstoff.

Chlorphosphorstickstoff $P_3N_3Cl_6$ erhält man, wenn das Produkt der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Ammoniak mit Äther ausgezogen und letzterer verdunstet wird. Bildet sich auch, wenn ein Gemisch von 1 Teil Phosphorchlorid und 2 Teilen Salmiak erhitzt wird. Krystallisirt aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in farblosen, rhombischen Prismen, die bei 114° schmelzen. Siedet zwischen 250 bis 260°. Unlöslich in Wasser.

Phosphor mit Brom, Jod, Fluor.

Phosphortribromid und -pentabromid.

Mit Brom bildet der Phosphor ganz analoge Verbindungen wie mit Chlor. Man löst weifsen Phosphor in Schwefelkohlenstoff, kühlt in Eiswasser ab und läfst flüssiges Brom zutropfen. Das in Schwefelkohlenstoff schwer lösliche Phosphorpentabromid PBr_5 scheidet sich in derben, citronengelben oder roten Krystallen aus. Beim Erwärmen schmilzt es leicht zu einer roten Flüssigkeit, bildet dann einen roten Dampf, der aber schon bei 100° in Brom und Phosphortribromid zerfällt. Das Phosphortribromid ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkte 175° und dem specifischen Gewichte 2,925 bei 0°. Von dem Phosphorchlorür unterscheidet es sich dadurch, dafs es die Haut und Papier gelb färbt und brennbar ist:

$$4\,PBr_3 + 5\,O_2 = 2\,P_2O_5 + 6\,Br_2.$$

Jodphosphor.

Gegen Jod verhält sich der Phosphor wesentlich anders. Er verbindet sich ebenfalls leicht damit, aber die beim Chlor und Brom so charakteristische Pentahalogenverbindung ist nicht zu erhalten, statt dessen aufser dem Trijodid PJ_3 noch ein Jodür PJ_2, welches vielleicht dem flüssigen Phosphorwasserstoff analog ist; die Formel ist nach Troost zu verdoppeln, also P_2J_4 analog dem P_2H_4.

Phosphorjodür.

Phosphorjodür PJ_2 bildet orangerote, lange, biegsame Prismen, die bei 110° schmelzen und durch Wasser sogleich, analog den Chlorverbindungen des Phosphors, zersetzt werden. Sie müssen in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden. Man erhält es durch Behandlung von Phosphor mit Schwefelkohlenstoff und Jod.

Phosphorjodid.

Phosphorjodid PJ_3 ist eine dunkelrote, krystallinische, etwas unter 55° schmelzende Masse; es ist zerfliefslich und zersetzt sich in Wasser, und ebenso in feuchter Luft unter Bildung von Jodwasserstoff, phosphoriger Säure und gelben, nicht näher studirten Flocken. Auch diese Verbindung wird durch Einwirkung von Jod auf in Schwefelkohlenstoff gelösten Phosphor erhalten.

Phosphorfluorid.

Dem Fluor gegenüber hat der Phosphor keine Neigung, dreiwertig aufzutreten; ein Phosphorfluorür PF_3 ist nur auf Umwegen zu erhalten. Das Phosphorfluorid PF_5 entsteht dagegen leicht durch Umsetzung von Phosphorchlorid mit Fluorarsen AsF_3:

$$3\,PCl_5 + 5\,AsF_3 = 3\,PF_5 + 5\,AsCl_3.$$

Es ist gasförmig, hat die Dichte 4,49 (berechnet 4,40) und läfst sich verflüssigen, bei niedriger Temperatur auch krystallisirt erhalten. Es zeigt erst bei sehr hoher Temperatur Neigung, sich nach der Gleichung

$$PF_5 = PF_3 + 2\,F$$

zu zersetzen und greift daher bei gewöhnlicher Temperatur Glas nicht an. Mit Stickstoffdioxyd bildet es eine feste, weifse, krystallinische Verbindung PNO_2F_5, welche nur bei niederer Temperatur beständig ist. Mit wenig Wasserdampf bildet das Phosphorfluorid Phosphoroxyfluorid POF_3, welches ebenfalls farblos und gasförmig ist, bei —50° sich verflüssigt, bei noch niederer Temperatur fest wird und im flüssigen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur einen Druck von 15 Atmosphären ausübt; von Wasser wird das luftförmige Phosphoroxyfluorid aufgenommen, aber nicht im unveränderten Zustande; die Lösung enthält Phosphorsäure und Flufssäure.

Phosphoniumhalogenverbindungen.

Verbindungen, welche aufser Phosphor und Halogen noch Wasserstoff enthalten, bilden sich durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren an Phosphorwasserstoff PH_3 und entstehen ebenfalls durch

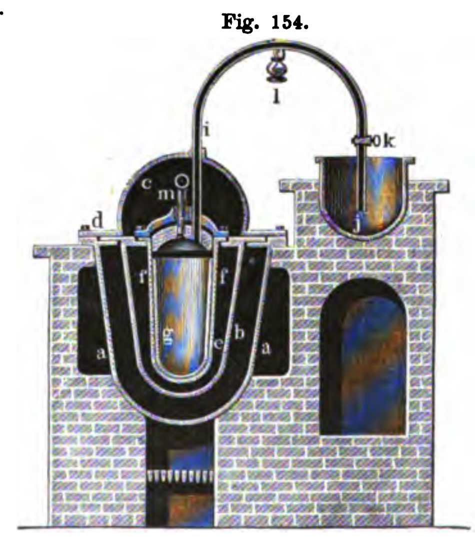
Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Phosphoniumhydroxyd, $PH_4(OH)$ (Seite 342). Bei diesen **Phosphoniumhalogenverbindungen**, welche im Anschluſs an die Ammoniumsalze bei den Alkalien behandelt werden sollen, ist bemerkenswert, daſs die Beständigkeit des Jodphosphoniums PH_4J eine groſse ist, während die entsprechende Verbindung des Broms wenig beständig, die des Chlors höchst zersetzlich ist und eine entsprechende Fluorverbindung überhaupt noch nicht dargestellt werden konnte.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung von Phosphor im Kleinen. Zur Darstellung des Phosphors für Demonstrationszwecke bereitet man sich etwas Natriummetaphosphat, indem man Phosphorsalz im Platintiegel bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt. Die gepulverte Schmelze mischt man mit Aluminiumfeile und Sand. Erhitzt man die Mischung in einem vorher mit Wasserstoffgas gefüllten Rohre, so beginnt eine lebhafte Reaktion und weiſser Phosphor destillirt in die mit Wasser gefüllte Vorlage über (Rossel und Frank).

Darstellung von rotem Phosphor im Groſsen. Die Darstellung des Phosphors im Groſsen beruht auf der elektrischen Schmelzung von Phosphaten mit Quarzsand und Kohle, welche die älteren Verfahren ganz verdrängt zu haben scheinen. Um den so gewonnenen weiſsen Phosphor in roten Phosphor umzuwandeln, bedient man sich eines geschlossenen Kessels *f* mit Porzellaneinsatz *g* (Figur 154). Zur gleichmäſsigen Erhitzung des weiſsen Phosphors ist die Feuerung keine direkte, sondern um den Kessel *f* sind noch zwei weitere Kessel *b* und *a* angeordnet, von denen der äuſsere Kessel *a* mit einer Legirung von gleichen Teilen Zinn und Blei angefüllt wird, während der Zwischenraum *e* zwischen *f* und *b* Sand enthält. Man trocknet den Phosphor sorgfältig ab, giebt ihn in den Porzellaneinsatz *g*, schlieſst den Deckel *m* und den Hut *c* und erhitzt allmählich, wobei Luft, Feuchtigkeit und Phosphorwasserstoff durch das Rohr *i*, den Hahn *k* und das mit Wasser und etwas Quecksilber beschickte Kesselchen *j* entweichen. Dann erhält man längere Zeit auf der Temperatur von 260°, schlieſst den Hahn *k* und läſst erkalten. Diese Apparatur läſst sich im Kleinen leicht durch ein Glaskölbchen nachahmen, welches man vor dem Einbringen des weiſsen Phosphors, um Entzündungen zu vermeiden, mit trockenem Kohlendioxydgas anfüllt und mit einem unter Quecksilber tauchenden Gasableitungsrohr versieht. Der Glasapparat gewährt dann den Vorteil, daſs man die Umwandlung des Phosphors an der Farbenänderung direkt beobachten kann. Der

Fig. 154.



Darstellung von rotem Phosphor.

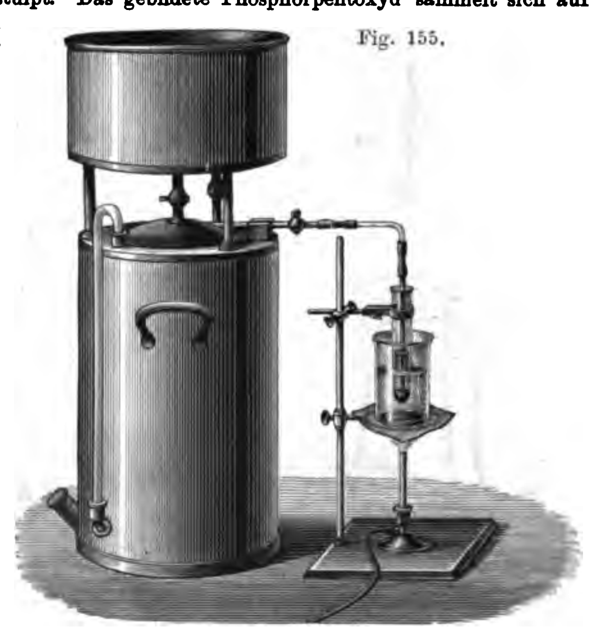
als Rohprodukt erhaltene rote Phosphor ist nie frei von unverändertem weifsen Phosphor. Zur Reinigung schüttelt man ihn mit einer Chlorcalciumlösung vom specifischen Gewicht 1,34 unter Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff, wobei der rote Phosphor untersinkt, eine Lösung des weifsen Phosphors in Schwefelkohlenstoff aber auf der Chlorcalciumlauge schwimmt. Durch Auskochen mit konzentrirter Natronlauge kann der rote Phosphor vollends von weifsem Phosphor befreit werden; das Handelsprodukt ist aber selten rein.

Die Eigenschaften des Phosphors werden durch folgende Versuche veranschaulicht:

Experimente mit Phosphor.

1. Die Verbrennung des Phosphors wird zweckmäfsig auf einem Porzellanteller in einem Schälchen vorgenommen und eine trockene Glasglocke über den Teller gestülpt. Das gebildete Phosphorpentoxyd sammelt sich auf dem Teller und an den Wänden der Glocke an (Fig. 25, S. 97; vergl. auch Darstellung von Phosphorpentoxyd, S. 350). 2. Entzündung des Phosphors durch Reiben eines Stückchens Phosphor in einer unglasirten Reibschale. 3. Verbrennung unter Wasser durch Sauerstoffgas. Zu diesem Versuche bringt man etwas Phosphor in ein weites Reagirrohr, giebt Wasser darauf, erwärmt im Wasserbade bis zum Schmelzen des Phosphors und leitet hierauf aus einem Gasometer Sauerstoffgas zu dem Phosphor (Fig. 155). Das untere Ende der Zuleitungsröhre besteht zweckmäfsig aus einem Messingrohre, welches an das Glasrohr mittels eines Stückchens vulkanisirten Kautschuks angepafst ist. 4. Um die Selbstentzündung des Phosphors in feiner Verteilung zu erläutern, löst man etwas Phosphor in Schwefelkohlenstoff und tränkt mit dieser Lösung Papierstreifen, welche man an der Luft trocknen läfst. Sowie das Lösungsmittel verdunstet ist, fangen die Streifen von selbst Feuer und verbrennen mit glänzendem Lichte. 5. Das Leuchten des Phosphors im Dunkeln zeigt man, indem man mit einer Phosphorstange in verdunkeltem Lokale an einer Tafel schreibt. 6. Die **Flüchtigkeit** des Phosphors mit Wasserdämpfen zeigt sich, wenn man Phosphorstreichhölzer oder sonstige weifsen Phosphor enthaltende Materialien aus einem Kölbchen mit langem aufsteigendem Kondensationsrohre und absteigendem Kühler der Destillation mit Wasser unterwirft. Da, wo die Dämpfe in den abgekühlten Teil des Kühlrohres einströmen, bemerkt man im Dunkeln einen leuchtenden Ring. In der Vorlage findet man unter dem überdestillirten Wasser Phos-

Fig. 155.



Verbrennung von Phosphor unter Wasser.

phorkügelchen. Dieser Versuch findet auch in der forensischen Chemie Anwendung, wenn es sich um den Nachweis des Phosphors bei Vergiftungen in Organen, im Mageninhalte, in Speisen handelt (Mitscherlich's Verfahren).

Dusart's Nachweis des Phosphors.

Sehr charakteristisch für den freien Phosphor ist auch die smaragdgrüne Färbung, welche bereits eine sehr kleine Menge von Phosphordampf der Wasserstoffflamme erteilt (Figur 156). Man entwickelt das Wasserstoffgas in *W* aus reinen Materialien, wäscht es in *F* mit Silbernitratlösung und entzündet es dann bei *r*, wobei die Flamme farblos und fast unsichtbar sein muſs. Will man dies wirklich erreichen, so darf man freilich nicht, wie in der Figur gezeichnet, das Wasserstoffgas direkt aus einer Glasspitze aus-

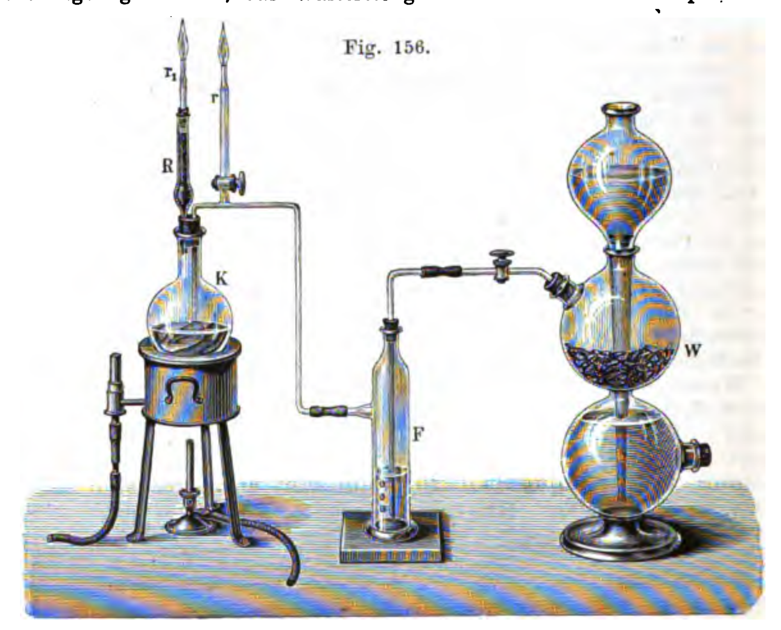


Fig. 156.

Phosphorhaltiger Wasserstoff brennt mit smaragdgrüner Flamme. (Dusart's Nachweis des Phosphors.)

W *Wasserstoffapparat*, F *Waschflasche mit Silbernitrat*, r *Wasserstoffkontrollflamme*, r_1 *phosphordampfhaltige Flamme*, K *Untersuchungsobjekt.*

strömen lassen, sondern muſs eine Platinspitze oder allenfalls auch einen Specksteinbrenner anwenden. Erweist sich die Flamme als farblos, das Wasserstoffgas also als rein, so läſst man es durch den Kolben *K* treten, in dem das auf Phosphor zu prüfende Untersuchungsobjekt auf dem Wasserbade erwärmt wird. Das Kalirohr *R* befreit das austretende Wasserstoffgas von beigemengtem Schwefelwasserstoff und die Flamme r_1 erscheint, namentlich wenn man eine lange enge Glasröhre über die Flamme schiebt, in ihrer ganzen Ausdehnung leuchtend smaragdgrün gefärbt, wenn das Untersuchungsobjekt freien Phosphor enthält.

Darstellung von Phosphorpentoxyd.

Um Phosphorpentoxyd im Kleinen darzustellen, genügt die auf Seite 97 in Figur 25 abgebildete Vorrichtung. Zur Darstellung gröſserer Mengen des Pentoxyds bedient man sich nach Grabowsky des in Figur 157 gezeichneten Apparates. Er besteht aus einem unten offenen, 0,35 m hohen, 0,31 m weiten Cylinder aus Weiſsblech *a* mit dem etwa 25 mm weiten, innen um-

gebogenen Schornsteine *b*. Unter den Cylinder, der von einem Dreifuſs getragen wird, stellt man ein Glasgefäſs *g* mit einem Blechtrichter *h*, so daſs zwischen *h* und dem Cylinder *a* eine Spalte übrig bleibt, durch welche Luft hindurchtreten kann. Der Phosphor wird bei *e* in den beweglichen, vorher erhitzten Kupferlöffel *d* in kleinen Stücken eingebracht und der Luftzutritt durch einen ausgeschnittenen Korkstopfen *c*, den man auf den Schornstein *b* aufsetzt, geregelt. Das Phosphorpentoxyd (etwa $^2/_3$ der berechneten Menge) sammelt sich in dem Glasgefäſse *g*, welches sofort nach der Beendigung der Operation sorgfältig verschlossen werden muſs, um das Zerflieſsen des Phosphorpentoxyds zu verhüten. Neuerdings wird auch zur technischen Darstellung von Phosphorpentoxyd der Phosphor nach dem Vorschlage von Goldschmidt in geschmolzenem Zustande in einer mit Docht versehenen Lampe verbrannt.

Fig. 157.



Apparat von Grabowsky zur Darstellung von Phosphorpentoxyd.

Darstellung von Orthophosphorsäure.

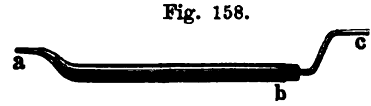
Um Orthophosphorsäure H_3PO_4 darzustellen, erhitzt man 130 g weiſsen Phosphor mit 1400 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,20 in einer Retorte mit geräumiger Vorlage auf dem Gasofen. Der Phosphor schmilzt und dann geht die Einwirkung ruhig von statten. Von Zeit zu Zeit muſs das Destillat zurückgegossen werden. Wenn der Phosphor völlig in Lösung gegangen (nach 10 bis 12 Stunden), wird in einer Platinschale eingedampft, bis eine mit dem Glasstabe entnommene Probe mit konzentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriollösung (S. 170) keine Reaktion auf Salpetersäure mehr giebt. Die Temperatur darf 188° nicht übersteigen. Die Säure darf, mit Quecksilberchloridlösung versetzt, keinen Gehalt an phosphoriger Säure zeigen. Dann wird mit Schwefelwasserstoff in der Wärme behandelt, bis auch beim Stehen kein Schwefelarsen mehr herausfällt, mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt und wiederum langsam eingedampft, bis ein eingetauchtes Thermometer 160° zeigt.

Experimente mit Phosphorsäure.

Um das merkwürdige Verhalten der dreibasischen Phosphorsäure gegen Alkalien, alkalische Erden und Schwermetalle, sowie ihren Übergang in Metaphosphorsäure und in Pyrophosphorsäure zu demonstriren, geht man am einfachsten von dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$ und von dem Phosphorsalz $Na(NH_4)HPO_4 + 4\,H_2O$ aus. Man löst zunächst diese Salze in Wasser und zeigt, daſs beide Lösungen

gegen Phenolphtaleïn neutral reagiren. Dann giebt man zu der Lösung des phosphorsauren Natriums etwas rote Lackmuslösung und zeigt, dafs sie dadurch gebläut wird, dafs also das Natriumphosphat Na_2HPO_4 gegen Lackmus alkalisch reagirt. Dann stellt man eine Lösung von reinem Silbernitrat her und zeigt, dafs sie gegen Lackmus ganz neutral reagirt, also blaues Lackmuspapier nicht rötet. (Sollte die Lösung diesen Reinheitsansprüchen nicht genügen, so schüttelt man sie mit etwas aufgeschlämmtem Silberhydroxyd; das Filtrat ist dann ganz neutral.) Wird nun die neutrale Silbernitratlösung zu der alkalischen Natriumphosphatlösung hinzugegeben, so fällt gelbes Silberphosphat Ag_3PO_4, und die Flüssigkeit reagirt stark sauer von freier Phosphorsäure. Ähnliche Experimente, wenn auch weniger schlagend, lassen sich mit phosphorsaurem Natrium und den Chloriden der alkalischen Erden anstellen. — Nun glüht man kleine Proben von Natriumphosphat sowie von Phosphorsalz in Platintiegeln, bis die anfangs sich aufblähende Masse nicht nur alles Krystallwasser, sondern auch das Konstitutionswasser (das Phosphorsalz auch alles Ammoniak) verloren hat und ruhig schmilzt. Man löst Proben des so dargestellten Pyrophosphats $Na_4P_2O_7$ und Metaphosphats $NaPO_3$ in Wasser und zeigt, dafs sie mit Silbernitrat weifse Niederschläge geben, deren Filtrate nicht mehr sauer reagiren. Diese Silbersalze werden in Wasser suspendirt und durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure zersetzt; die Filtrate sind freie Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure. Nur die letztere giebt Niederschläge mit einer filtrirten Lösung von Hühnereiweifs in Wasser sowie mit einer Chlorbaryumlösung.

Fig. 158.

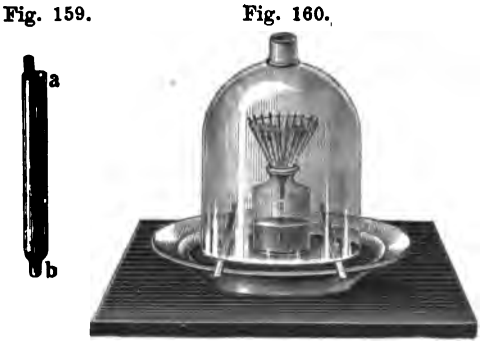


Darstellung von Phosphorhexoxyd.

Darstellung von Phosphorhexoxyd.

Zur Darstellung von Phosphorhexoxyd P_4O_6 bringt man ein Stück Phosphor in eine an dem Ende *a* zur feinen Spitze ausgezogene Glasröhre (Figur 158) und verbindet das Ende *b* derselben mit der Wasserluftpumpe oder einem Aspirator. Erhitzt man hierauf den Phosphor und läfst das Wasser des Aspirators tropfenweise ausfliefsen, oder setzt die Wasserluftpumpe in Gang, so dringt die Luft durch die Spitze *a* ein und verbindet sich mit dem Phosphor, wenn letzterer im Überschusse vorhanden bleibt, zu Phosphorhexoxyd, welches sich im oberen Teile der Röhre als Sublimat anlagert. An die Luft gebracht, entzündet es sich, da ihm immer Phosphorpartikelchen anhaften.

Fig. 159. Fig. 160.



Darstellung von Unterphosphorsäure.

Darstellung von phosphoriger Säure.

Krystallisirte phosphorige Säure erhält man, indem man Phosphorchlorür PCl_3 so lange in konzentrirte Salzsäure eintropft, bis das Phosphorchlorür nicht mehr einwirkt. Die Reaktion verläuft unter spontaner Erkaltung und starker Entwickelung von Chlorwasserstoff. Man destillirt das überschüssige Phosphorchlorür aus dem Wasserbade ab; nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand zu krystallisirter phosphoriger Säure.

Darstellung der Unterphosphorsäure.

Um Unterphosphorsäure darzustellen, bringt man in eine Anzahl Glasröhren *ab* (Fig. 159), welche bei *b* zu einer Spitze ausgezogen sind, Phosphor-

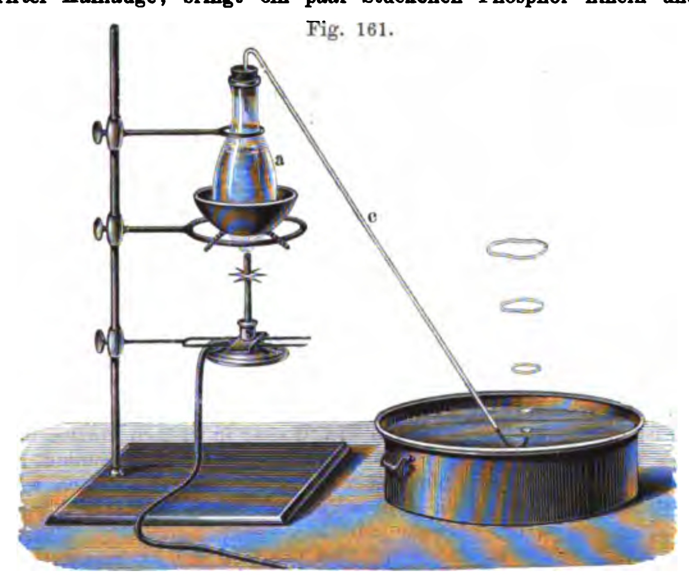
stangen, legt 12 bis 20 Stück derselben in einen Glastrichter, welcher auf eine Flasche gesteckt ist, in der sich 25 prozentige Natriumacetatlösung befindet, und überdeckt das Ganze mit einer offenen Glasglocke (Fig. 159 und 160).

Das durch langsame Verbrennung des Phosphors gebildete Gemisch von viel Phosphorsäure mit wenig Unterphosphorsäure und phosphoriger Säure tropft in die Flasche herab und löst sich in der Natriumacetatlösung auf. Nach einiger Zeit scheidet sich das schwer lösliche saure unterphosphorsaure Natrium in monoklinen Krystallen ab. Schliefslich saugt man den Krystallbrei ab, löst das Salz in Wasser und fällt mit Bleiacetat. Aus dem Bleisalz $Pb_2P_2O_6$ erhält man die freie Säure durch Zersetzen mittels Schwefelwasserstoff, Eindampfen in einer Platinschale bis 130° und Abkühlen unter 0°.

Darstellung des Phosphorwasserstoffgases.

Zur Darstellung selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases füllt man ein kleines, etwa 60 ccm fassendes Kölbchen zu $^3/_4$ mit sehr konzentrirter Kalilauge, bringt ein paar Stückchen Phosphor hinein und er-

Fig. 161.



Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

wärmt gelinde im Sandbade. Das Gas entwickelt sich bald und man erkennt dies daraus, dafs sich an der Mündung des Kolbens Flämmchen zeigen. Erst wenn diese auftreten, befestigt man luftdicht an den Kolben eine ziemlich weite Gasleitungsröhre, die unter das Wasser der pneumatischen Wanne taucht. Die Vorsichtsmafsregel, die Gasleitungsröhre erst dann luftdicht zu befestigen, wenn die atmosphärische Luft ausgetrieben ist, darf nicht versäumt werden, weil sonst im Kölbchen eine Explosion eintreten könnte. Wenn die Gasentwickelung in lebhaften Gang kommt, ist es selten zu vermeiden, dafs wegen des Schäumens der Kalilauge diese zum Teil übersteigt und Phosphorpartikelchen mitführt, die möglicherweise die Leitungsröhre verstopfen und so eine Explosion veranlassen könnten. Man kann daher als Sperrflüssigkeit warmes Wasser anwenden, in welchem etwa mit übergerissener Phosphor sogleich schmilzt, wobei aber die Regelmäfsigkeit der sich bildenden Rauchringe Schaden leidet.

Jede an die Luft aus der pneumatischen Wanne tretende Gasblase entzündet sich von selbst und verbrennt mit weifser, glänzender Flamme, während

sich ein spiralig gewundener, regelmäfsiger Ring von weifsem Rauche erhebt, der ruhig in die Höhe steigt und sich dabei beständig erweitert (Figur 161, a. v. S.).

Um zu zeigen, dafs nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch salpetrige Säure sofort in selbstentzündliches verwandelt wird, stellt man zweckmäfsig nachstehenden Versuch an: Aus einem Gemische von Phosphor, konzentrirter Kalilauge und dem doppelten Volumen Alkohol entwickelt man nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und leitet das sich leicht und regelmäfsig entwickelnde Gas in eine kleine Porzellanschale, die mit reiner, von aller Untersalpetersäure (durch Erwärmen und Durchleiten von Kohlensäure) befreiter Salpetersäure von 1,34 Volumgewicht gefüllt ist. Die Gasblasen steigen darin auf, ohne dafs Entzündung erfolgt. Fügt man nun zu der Säure einen oder zwei Tropfen roter, rauchender Salpetersäure, so beginnt sofort jede Gasblase sich an der Luft zu entflammen. Sowie man eine gröfsere Menge von roter Salpetersäure zusetzt, verschwindet die Selbstentzündlichkeit des Gases wieder, weil dann der flüssige Phosphorwasserstoff schon in der Flüssigkeit weiter zersetzt wird.

Vollkommen reines, von Wasserstoff freies Phosphorwasserstoffgas erhält man durch nachstehendes Verfahren:

Darstellung von reinem Phosphorwasserstoffgas und von

Erbsengrofse Stücke von Jodphosphonium, am besten mit kleinen Glasstücken gemischt, bringt man in ein Glasgefäfs, dessen doppelt durchbohrter Kautschukpfropfen ein Scheidetrichterrohr mit Kugel und Hahn und eine Gasleitungsröhre trägt. Läfst man aus der Kugelröhre tropfenweise konzentrirte Kalilauge auf das Jodphosphonium fliefsen, so entwickelt sich ein sehr regelmäfsiger Strom von Phosphorwasserstoffgas, welches vollkommen rein ist. 7 g Jodphosphonium liefern nahezu 1 Liter Gas.

Jodphosphonium.

Um das zu diesem Versuche nötige Jodphosphonium darzustellen, fügt man zu einer Lösung von 10 Tln. Phosphor in Schwefelkohlenstoff nach und nach unter guter Abkühlung $17^{1}/_{2}$ Tle. Jod in kleinen Portionen, destillirt dann den Schwefelkohlenstoff ab, zuletzt in einem Strome trockener Kohlensäure, verbindet dann die Retorte mit einer langen, weiten Glasröhre und giefst durch ein Trichterrohr 5 Tle. Wasser in kleinen Portionen hinzu. Alsbald verdichtet sich unter heftiger Reaktion Jodphosphonium in dem weiten Glasrohre, während Jodwasserstoff entweicht. Schliefslich wird die Retorte zuerst gelinde, dann zum schwachen Glühen erhitzt und so alles Jodphosphonium in das Glasrohr getrieben. Nach dem Erkalten zerschlägt man es, und erhält so das Jodphosphonium in dicken salmiakähnlichen Krusten.

Darstellung von Phosphorchlorür als Vorlesungsversuch

Die Darstellung des Phosphorchlorürs bietet Gelegenheit, die Entzündung des Phosphors im Chlorgase zu zeigen. Zu diesem Zwecke bringt man auf den Boden einer Retorte frisch ausgeglühten Sand und nachdem man sie zur Vermeidung der Feuersgefahr mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt hat, welches man durch den Hals der Retorte zuleitet, wirft man sorgfältig mit Filtrirpapier abgetrocknete Stücke weifsen Phosphors durch den Tubus der Retorte auf den Sand. Dann fügt man in den Tubus ein knieförmig gebogenes, bis dicht an die Phosphorstücke reichendes Glasrohr und leitet dadurch trockenes Chlorgas in schnellem Strome zu. Der Phosphor schmilzt und verbrennt mit fahler Flamme zu Phosphorchlorür. Um die Bildung des Chlorids zu vermeiden, erhitzt man, während des Einleitens von Chlorgas, die Retorte bis nahe zum Siedepunkte des Phosphors. Das Chlor befindet sich so stets in einer Atmosphäre von überschüssigem Phosphordampf, und das Phosphorchlorür destillirt in die Vorlage über. Man unterbricht die Operation, bevor noch aller Phosphor verschwunden ist.

und im Grofsen.

Handelt es sich nicht um ein Vorlesungsexperiment, so kann man den Apparat sehr viel einfacher einrichten. Man löst weifsen Phosphor in Phos-

phorchlorür und leitet unter Kühlung mit kaltem Wasser in die in einem Kolben befindliche Lösung so lange Chlorgas ein, bis die Gewichtszunahme der Umwandlung des angewandten Phosphors in Phosphorchlorür entspricht. Dieses Verfahren, welches freilich voraussetzt, dafs man sich bereits im Besitze einer kleinen Menge von Phosphorchlorür befindet, ist aufserordentlich bequem und dient auch zur fabrikmäfsigen Darstellung des Chlorürs.

Fabrikation von Phosphorchlorid.

Die Technik bedarf der Chloride des Phosphors in einigen organischen Betrieben; sie dienen als Hülfsmaterialien bei der Darstellung einiger Farbstoffe, Medikamente und Genufsmittel, z. B. bei der Darstellung des Saccharins. Zur Fabrikation des Phosphorpentachlorids geht man nach älteren Vorschriften von einer Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff aus; man erhält jedoch ein reineres Produkt, wenn man Phosphorchlorür oder eine Lösung von weifsem Phosphor in Phosphorchlorür so lange mit trockenem Chlorgas behandelt, bis dieses unverändert durchgeht und dann das überschüssige Chlor durch einen Strom von Kohlendioxyd verjagt.

Arsen.

Synonyma: Σανδαράχη, 'Αρσενικόν (sandarache, arsenikon, griechisch); Arsenicum metallicum (lat.); Scherbenkobalt, Fliegenstein (hüttenmännisch); Мышьякъ *(müschiak, russ.).*

Zeichen As. Atomgewicht As = 74,45. Molekulargewicht As_4 = 297,80. Specifisches Gewicht 5,73 bei 14°. Drei- und fünfwertig.

Vorkommen.

Arsen findet sich in der Natur wohl gediegen, aber viel häufiger in Verbindung mit andern Elementen: Sauerstoff, Schwefel, und namentlich mit Metallen, auch mit Edelmetallen (Gold). Kleinere Mengen von Arsen finden sich als Beimengung in manchen Antimonerzen, Zink- und Zinnerzen, Eisenerzen, namentlich Schwefelkiesen, in Braunkohle und Steinkohle, im bituminösen Schiefer und Kalkstein, und auch im käuflichen Schwefel und Phosphor; auf diese Weise werden aus solchen Materialien bereitete Präparate arsenhaltig. Auch in den eisenhaltigen Mineralquellen finden sich meist geringe Mengen als arsenige Säure. Reichliche Mengen von Arsen enthalten die Mineralwässer von Levico und Roncegno in Südtirol, sowie die Guberquelle in Bosnien. Käufliches Zink ist immer arsenhaltig, daher auch das aus solchem Zink dargestellte Messing. Manchen technisch angewandten Metalllegirungen setzt man absichtlich Arsen zu; so z. B. dem Schrotmetall, aus welchem die Bleischrote gegossen werden, damit es sich leichter körnt (0,3 bis 1,0 Prozent Arsen); ferner denjenigen Kupferzinnlegirungen, bei denen man ein hohes Lichtreflexionsvermögen wünscht, und die als Spiegelmetall im Handel sind. (Über Spiegelmetalle vergleiche unten bei Silber.)

Gewinnung.

Das Arsen wird im Grofsen durch Sublimation aus dem Arsenkies (Mispickel) gewonnen. Der Arsenkies FeAsS zerfällt dabei in sublimirendes Arsen und Schwefeleisen FeS. Im Kleinen

erhält man das Arsen durch Sublimation eines innigen Gemenges von Arsenhexoxyd und Kohle.

Physikalische Eigenschaften.

Das Arsen hat eine stahlgraue Farbe, vollkommenen Metallglanz und ein blätterig-krystallinisches Gefüge; wohlausgebildete Krystalle zeigen sich, gewöhnlich spitze Rhomboëder, dem hexagonalen Systeme angehörig. Es ist spröde, zerspringt unter dem Hammerschlage und läſst sich leicht pulvern. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich ohne zu schmelzen und verdichtet sich beim Erkalten in Krystallen, beim Erhitzen im geschlossenen Rohre schmilzt es unter dem Drucke seiner Dämpfe bei etwa 480°. Wird der Versuch im Kleinen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre vorgenommen, so setzt sich das sublimirende Arsen in der Glasröhre als ein dunkler, glänzender, spiegelnder Anflug, als sogenannter Arsenspiegel ab. Sein Dampf besitzt einen sehr unangenehmen, knoblauchartigen Geruch, ist farblos und besitzt zwischen 564 und 860° eine Dichte, welche zeigt, daſs sein Molekül aus 4 Atomen besteht (berechnet für As_4 10,4; gefunden 10,2 bis 10,6). Beim Erhitzen auf Weiſsglut tritt bei diesem Dampfe eine verhältnismäſsig starke Volumvermehrung ein, welche den Zerfall der vieratomigen Moleküle anzeigt; die für das einfache Molekül As berechnete Dichte ist aber bis jetzt nicht erreicht worden.

Reguläres gelbes Arsen.

Kühlt man den farblosen Arsendampf schnell ab, so verwandelt er sich in einen gelben Rauch; dieser Umstand hat zu der irrtümlichen Annahme geführt, daſs der Dampf (vergl. die Bemerkung auf S. 25) des Arsens selbst eine citronengelbe Farbe besitze. Der gelbe Rauch wird durch umherwirbelnde feine reguläre Krystalle gebildet, welche sich durch Eiskühlung unter Abschluſs von Licht und Luft in kompakter Form isoliren lassen. Sie stellen eine sehr interessante allotrope Modifikation des Arsens dar, die durch ihre helle Farbe und ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff an Schwefel und weiſsen Phosphor erinnert und sich durch auſserordentliche Lichtempfindlichkeit auszeichnet. Läſst man einen Tropfen der Lösung des gelben Arsens auf Filtrirpapier verdunsten und setzt den krystallinischen Rückstand einige Augenblicke dem direkten Sonnenlichte aus, so entsteht sofort ein schwarzer Fleck von metallischem Arsen. — Auch ein graues und ein schwarzes Arsen in amorpher Form ist beschrieben worden.

Amorphes Arsen.

Chemische Eigenschaften.

Das metallische Arsen oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, indem es dabei seinen Glanz verliert und eine matte schwarzgraue Oberfläche zeigt. Durch Behandlung mit unterchlorigsaurem Natrium oder durch Erwärmen erhält es seinen spiegelnden Glanz wieder. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulichweiſser Flamme zu Arsenhexoxyd. Im Chlorgase entzündet es sich im fein verteilten Zustande ebenfalls und verbrennt zu Chlorarsen. In Wasser ist das Arsen unlöslich; aber bei Gegenwart von Wasser der Luft dargeboten, oxydirt es sich allmählich zu arseniger Säure, die sich im

Wasser auflöst. Hierauf beruhte die frühere Anwendung des Arsens als Fliegengift, und seine Bezeichnung als Fliegenstein.

Von Chlorwasserstoffsäure wird Arsen wenig angegriffen, dagegen von Salpetersäure in der Wärme leicht aufgelöst, etwas schwieriger die amorphe Modifikation; es bildet sich dabei arsenige oder Arsensäure. Auch von konzentrirter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zu arseniger Säure oxydirt.

Physiologische Eigenschaften.

Arsen ist ein starkes Gift. Die physiologischen Wirkungen des Arsens erinnern in mancher Hinsicht an diejenigen von Stickstoff- und Phosphorverbindungen. Während aber beim Stickstoff nur einzelne Verbindungen, z. B. die Nitrite, das Hydroxylamin, das Hydrazin, energische Giftwirkungen ausüben, und beim Phosphor die höchsten Oxyde physiologisch indifferent sind (S. 334 und 337), wirken sämtliche Arsenverbindungen intensiv auf den menschlichen und tierischen Organismus ein. Beim Phosphor kommt dem freien Elemente, dem weifsen Phosphor, eine so energische Giftwirkung zu, wie wir sie bei keiner seiner Verbindungen (aufser vielleicht beim Phosphorwasserstoff) wieder finden. Beim Arsen ist dies anders; das freie Arsen kommt in toxischer Hinsicht wenig in Betracht, da es vom Organismus nur sehr langsam und unvollständig aufgenommen wird. Ähnlich verhalten sich die unlöslichen Schwefelverbindungen des Arsens, während der Arsenwasserstoff selbst in kleinsten Mengen eine furchtbar verheerende Wirkung ausübt. Auch das Arsenhexoxyd As_4O_6 (weifser Arsenik) und die Salze der arsenigen Säure sind ziemlich starke Gifte, in einzelnen Fällen haben schon 0,1 bis 0,3 g Arsenhexoxyd den Tod zur Folge gehabt; manche Menschen vertragen freilich viel mehr weifsen Arsenik, namentlich wenn sie sich daran gewöhnt haben. Die Arsensäure und ihre Salze wirken noch milder als der weifse Arsenik. Als Gegengift giebt man Eisenhydroxyd. Nach der Resorption findet sich das Arsen hauptsächlich in der Niere und in der Leber.

In seinen Verbindungen gleicht das Arsen in hohem Grade dem Phosphor: wir kennen ein Hexoxyd As_4O_6 und ein Pentoxyd As_2O_5, eine arsenige Säure H_3AsO_3 und eine Arsensäure H_3AsO_4, welche als dreibasische Säure Wasser abzuspalten vermag in ähnlicher Weise, wie die dreibasische Phosphorsäure. Auch die Wasserstoffverbindungen des Arsens, das gasförmige AsH_3 und das feste braune (noch wenig gekannte) As_4H_2 sind den entsprechenden Phosphorverbindungen ganz analog; ein dem flüssigen Phosphorwasserstoff entsprechender Arsenwasserstoff As_2H_4 ist freilich in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber kennt man seine Methylderivate, die wegen ihres üblen Geruches als Kakodylverbindungen bezeichnet werden.

Arsenhexoxyd, As_4O_6.

Synonyma: Acidum arsenicosum (lat.); Weifser Arsenik, Giftmehl, Hüttenrauch, Arsenikblumen, Arsenigsäureanhydrid, Arsentrioxyd; Acide arseniceux (franz.); Мышьяковистая кислота *(müschiakowistaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht As_4O_6 = 393,07. Specifisches Gewicht 3,69 bis 3,74. Prozentische Zusammensetzung: 75,77 Prozent Arsen, 24,23 Prozent Sauerstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Arsenhexoxyddampf enthalten 300 ccm Sauerstoffgas und 100 ccm Arsendampf.

Vorkommen. Arsenigsäureanhydrid findet sich, obgleich selten, im Mineralreiche als Arsenikblüte.

Darstellung. Arsenigsäureanhydrid bildet sich beim Verbrennen des Arsens in der Luft und im Sauerstoffgase, sowie bei der Oxydation desselben durch mäfsig konzentrirte Salpetersäure. Es wird aber im Grofsen, auf den Arsenikhütten, durch Rösten arsenikhaltiger Erze: der Arsenikkiese und arsenikhaltiger Kobalt- und Nickelerze, gewonnen. Der Dampf des bei dem Röstprozesse sich bildenden Arseniks wird in eigenen gemauerten Kanälen, den sogenannten Giftfängen, verdichtet, und der so gewonnene Arsenik (Giftmehl) durch Sublimation für sich gereinigt.

Eigenschaften. Das Arsenhexoxyd krystallisirt gewöhnlich in durchsichtigen, glänzenden Oktaëdern des tesseralen Systems, unter gewissen Bedingungen aber auch in Formen des rhombischen Systems, es ist demnach dimorph. Im fein gepulverten Zustande stellt es ein schweres, weifses, geruchloses und nahezu geschmackloses, höchstens etwas metallisch schmeckendes Pulver dar. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, und bildet einen farblosen, geruchlosen Dampf, der sich an kältere Körper als Sublimat ansetzt. Erhitzt man ein Körnchen in einem Reagirrohre, so sublimirt es in kleinen glänzenden Kryställchen.

Arsenhexoxyd bietet auch ein Beispiel der Allotropie dar, denn erhitzt man es längere Zeit bis nahe zu seiner Verflüchtigungstemperatur, so wird es amorph und schmilzt dann zu einem farblosen, vollkommen durchsichtigen Glase, hat also dadurch wesentlich andere physikalische Charaktere erlangt. Dieses glasige oder amorphe Arsenhexoxyd ist schmelzbar und hat ein etwas höheres Volumgewicht, als das krystallisirte. Die glasige Modifikation erleidet an der Luft eine bemerkenswerte Veränderung; sie wird allmählich undurchsichtig, weifs, porzellanartig und zeigt dann wieder krystallinische Beschaffenheit, es findet demnach von selbst der Übergang von der amorphen in die krystallisirte Modifikation statt; er wird übrigens auch durch verschiedene andere Umstände veranlafst.

Arsenhexoxyd ist ziemlich schwierig in Wasser löslich. Die Löslichkeit der beiden allotropen Modifikationen: der glasartigen und

der krystallisirten, zeigt aber einen bedeutenden Unterschied; die glasartige löst sich nämlich schneller und in gröſserer Menge in Wasser auf als die krystallisirte. 1 g des krystallisirten Arsenhexoxydes löst sich in 355 ccm Wasser von + 15°; 1 g des amorphen in 108 ccm Wasser von + 15°. 1 g der krystallisirten Modifikation löst sich in 46 ccm Wasser bei Kochhitze, 1 g der amorphen in etwa 30 ccm. In Salzsäure und salzsäurehaltigem Wasser sind beide Modifikationen leichter löslich als in reinem Wasser. Die glasartige, in Salzsäure kochend gelöst, scheidet sich beim Erkalten in der krystallisirten Modifikation ab, und es ist dabei im Dunkeln lebhafte Lichtentwickelung zu beobachten. In Alkalien löst sich Arsenhexoxyd als arsenigsaures Salz mit Leichtigkeit auf.

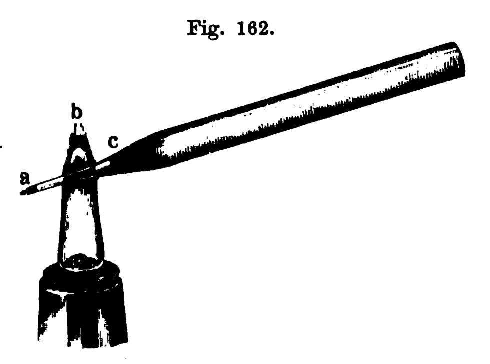
Arsenige Säure.

Die wässerige Auflösung des Arsenhexoxydes, die **arsenige Säure** H_3AsO_3 enthaltend, welche aber nicht für sich, **sondern nur in den Salzen bekannt ist**, zeigt nur schwach saure Reaktion.

Beim Erhitzen mit Kohle wird es leicht zu Arsen reduzirt, und es beruht hierauf eine Methode der Darstellung des Arsens, aber auch ein sehr empfindliches Verfahren zur Erkennung des Arseniks.

Bringt man nämlich in die Spitze eines ausgezogenen Glasröhrchens (Figur 162) bei *a* ein oder ein paar kleine Körnchen weiſsen Arseniks, schiebt darüber ein vorher geglühtes Kohlensplitterchen *b*, und erhitzt erst dieses zum Glühen, dann den Arsenik, so bildet sich, indem sein Dampf beim Durchgange durch die glühende Kohle reduzirt wird, ein Spiegel von Arsen bei *c*.

Fig. 162.



Arsenmetall aus weiſsem Arsenik mit Kohle.

Auch beim Bestreuen von glühender Kohle mit weiſsem Arsenik wird letzterer reduzirt, wobei sich der knoblauchähnliche Geruch des Arsens entwickelt. Arsenik wird ferner durch Wasserstoff, durch Kupfer und andere reduzirende Agentien reduzirt. Bringt man in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Arsenik blanken Kupferdraht, so bildet sich auf dem Kupfer, auch bei groſser Verdünnung, ein grauer Überzug von Arsen.

Andererseits vermag das Arsenhexoxyd auch kräftige **Reduktionswirkungen** auszuüben, indem es sich dabei zu Arsensäure oxydirt; so reduzirt es, wie wir auf S. 172 gesehen haben, die Salpetersäure. Auch Jodlösungen werden durch Arsenhexoxyd sofort entfärbt, indem sich Arsensäure bildet. Daher dient das Arsenhexoxyd, welches durch

Sublimation sehr leicht in chemisch reinem Zustande erhältlich ist, als Reduktionsmittel in der Jodometrie.

Verwendung.

Auch sonst findet das Arsenhexoxyd eine sehr mannigfaltige Anwendung, was wegen seiner aufserordentlich giftigen Eigenschaften wohl zu beachten ist. Es dient zur Bereitung des Schweinfurter Grüns, es wird ferner in der Kattundruckerei, in der Glasfabrikation, in der Medizin als Heilmittel, als Gift gegen schädliche Tiere, endlich als Konservationsmittel für zoologische Präparate, ausgestopfte Tiere und dergleichen angewendet.

Bei Vergiftungen mit Arsenik sind Eisenhydroxyd und Magnesia die besten Gegengifte.

Arsenpentoxyd, As_2O_5.

Synonyma: Acidum arsenicicum anhydricum (lat.); Arsensäureanhydrid.

Molekulargewicht As_2O_5 = 228,30. Specifisches Gewicht 3,734. Prozentische Zusammensetzung: 65,24 Prozent Arsen, 34,76 Prozent Sauerstoff.

Arsenpentoxyd findet sich als solches in der Natur nicht. Es wird erhalten durch Erhitzen von Arsenhexoxyd As_4O_6 (weifsem Arsenik) mit konzentrirter Salpetersäure oder Königswasser, Verdunsten der Lösung und Erhitzen des Rückstandes bis zur schwachen Rotglut.

Eigenschaften.

Arsenpentoxyd stellt eine weifse, schwere, in schwacher Glühhitze schmelzbare Masse dar, die geschmolzen ein glasähnliches Ansehen zeigt und, noch stärker erhitzt, in Sauerstoffgas und Arsenhexoxyd As_4O_6 zerfällt. Sie ist in Wasser nur allmählich, aber in grofser Menge löslich. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt sauer; sie enthält die dreibasische Arsensäure H_3AsO_4.

Arsensäure, H_3AsO_4.

Synonyma: Arsenic acid (engl.); Мышьяковая кислота *(müschiakowaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht H_3AsO_4 = 140,97. Prozentische Zusammensetzung: 52,83 Prozent Arsen, 45,06 Prozent Sauerstoff, 2,13 Prozent Wasserstoff.

Freie Arsensäure findet sich in der Natur nicht. Wohl aber kommen mehrere Salze derselben als Bestandteile von Mineralien vor.

Eigenschaften.

Die bis zur Syrupskonsistenz abgedampfte Lösung des Arsensäureanhydrides setzt bei einer Temperatur unter $+ 15^0$ allmählich rhombische Prismen oder Tafeln des Hydrates $2H_3AsO_4 + H_2O$ ab, welche, sehr zerfliefslich, sich in Wasser unter starker Kälteentwickelung lösen. Bei 100^0 schmelzen sie, indem sie ihr Krystallwasser[1]) verlieren, und

[1]) Vielleicht auch Konstitutionswasser. Der krystallisirten Säure käme dann die dem Tetracalciumphosphat (S. 333 und bei Calcium) entsprechende Formel $(HO)_4As\text{-}O\text{-}As(OH)_4$ zu.

gehen in die normale Arsensäure H_3AsO_4 über, welche in ebenfalls sehr leicht löslichen kleinen Nadeln krystallisirt. Die Auflösungen der Arsensäure reagiren und schmecken stark sauer, und werden durch schweflige Säure zu Arsenigsäureanhydrid, durch stärkere Reduktionsmittel zu Arsenwasserstoff reduzirt. Sie ist eine starke dreibasische Säure und liefert drei Reihen von Salzen, welche meist mit den correspondirenden orthophosphorsauren Salzen isomorph sind.

Arsensaure Salze.

Für die Erkennung und Bestimmung der Arsensäure ist namentlich ihr rotbraunes Silbersalz Ag_3AsO_4 und das in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Salze der Phosphorsäure ganz analoge arsensaure Ammonium-Magnesium NH_4MgAsO_4 von Wichtigkeit.

Durch Wasserabspaltung erleidet die Arsensäure sehr mannigfaltige Veränderungen, die sich von den bei der Phosphorsäure zu beobachtenden dadurch unterscheiden, daſs als Endprodukt der Wasserentziehung das Arsenpentoxyd auftritt, während das Phosphorpentoxyd auf analoge Weise nicht zu erhalten ist (S. 335) und daſs dieses Arsenpentoxyd seinerseits wieder nicht glühbeständig ist.

Erhitzt man die Arsensäure auf 140 bis 180°, so geht sie unter Austritt von Wasser in Pyroarsensäure über:

$$2H_3AsO_4 - H_2O = H_4As_2O_7.$$

Pyro- und Metaarsensäure.

Steigt die Temperatur auf 200 bis 206°, so bleibt unter plötzlicher Entwickelung von Wasserdampf Metaarsensäure zurück:

$$H_4As_2O_7 - H_2O = 2HAsO_3;$$

letztere geht beim Erhitzen zur schwachen Rotglut in Arsenpentoxyd über:

$$2HAsO_3 - H_2O = As_2O_5$$

und dieses endlich in Arsenhexoxyd und Sauerstoff:

$$2As_2O_5 = As_4O_6 + 2O_2.$$

Arsenwasserstoffgas, AsH_3.

Molekulargewicht $AsH_3 = 77{,}45$. Gasdichte (Luft = 1) 2,69. Prozentische Zusammensetzung: 96,13 Prozent Arsen, 3,87 Prozent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm enthalten 150 ccm Wasserstoffgas und 25 ccm Arsendampf.

Bildung.

Arsenwasserstoff (vergl. S. 357) bildet sich stets, wenn Metalle bei Anwesenheit von Arsenverbindungen in verdünnten Mineralsäuren aufgelöst werden, meist neben viel Wasserstoff.

Darstellung.

Arsennatrium wird mit verdünnten Säuren oder besser Arsencalcium mit Wasser versetzt (vergl. bei den betreffenden Metallen):

$$AsNa_3 + 3H_2O = AsH_3 + 3NaOH,$$
$$As_2Ca_3 + 6H_2O = AsH_3 + 3Ca(OH)_2.$$

Eigenschaften.

Arsenwasserstoff ist farblos, riecht knoblauchartig und wirkt ganz auſserordentlich giftig. Er läſst sich verflüssigen, siedet bei —55°,

erstarrt bei niedriger Temperatur krystallinisch und schmilzt bei $-113^1/_2{}^0$. Die Wirkungen des Gases sind ungemein heimtückische und es ist daher vor dem Experimentiren damit ohne besondere Vorsichtsmaſsregeln dringend zu warnen: die Chemiker Gehlen und Bullacke starben an den Wirkungen des Arsenwasserstoffs erst nach neun bezw. zwölf Tagen: trotz dieser langen Zeit war eine ärztliche Hülfe nicht möglich.

Chemische Eigenschaften.

Der Arsenwasserstoff besitzt noch schwächer basische Eigenschaften als der Phosphorwasserstoff. Dagegen zeigt er eine gewisse Neigung, mit Metallsalzen zu reagiren unter Bildung von Arsenmetallen, welche als Arsenwasserstoff aufzufassen sind, in dem der Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist. Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Arsenwasserstoffs gegen Silbernitrat. Bringt man eine ganz konzentrirte Lösung von Silbernitrat mit Arsenwasserstoff in Berührung, so bildet sich eine eigentümliche gelbe Verbindung der Formel $Ag_6As(NO_3)_3$. Dieses gelbe Arsensilbernitrat zersetzt sich mit Wasser unter Schwarzfärbung; der schwarze Niederschlag enthält Arsensilber.

Der Arsenwasserstoff ist ein sehr leicht entzündliches Gas und verbrennt mit bläulichweiſser Flamme zu Wasser und Arsentrioxyd. Hält man in die Flamme des aus einer engen Röhre ausströmenden Gases einen kalten Körper, z. B. eine Porzellanplatte, so schlägt sich darauf Arsen nieder, indem die Temperatur der Flamme dadurch unter die Verbrennungstemperatur des Arsens abgekühlt wird.

Auch durch die Wärme wird es leicht zersetzt; leitet man es durch eine Glasröhre, welche an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, so setzt sich jenseits der erhitzten Stelle in der Glasröhre ein spiegelnder Ring von Arsen, ein Arsenspiegel ab.

Schwefelverbindungen des Arsens.

Arsensubsulfür.

Ein schwefelsaures Sulfür von der Zusammensetzung As_3S will Scopt aus Arsenaten mit Phosphorchlorür und schwefliger Säure als braunes in Kalilauge und in gelbem Schwefelammonium lösliches Pulver erhalten haben.

Arsensulfür.

Eine natürliche Verbindung des Arsens mit Schwefel ist das Realgar, rotes Schwefelarsen von der Zusammensetzung AsS; es ist auch ein Hauptbestandteil des durch Destillation von Schwefelkies mit Arsenkies bereiteten Rotglases, welches auſserdem bei der Glasfabrikation als Reduktionsmittel Verwendung findet. Rotglas ist eine dunkelrote, leicht schmelzbare Masse von glasig muscheligem Bruche; reines Arsensulfür krystallisirt in rubinroten, monoklinen Prismen. Früher wurde das Arsensulfür häufiger als jetzt als Malerfarbe und in der Feuerwerkerei (für Weiſsfeuer) verwendet.

Arsentrisulfid.

Auſser dem Realgar kommt in der Natur noch ein schwefelreicheres Arsensulfid vor, das Auripigment As_2S_3. Das Auripigment hat im

Gegensatz zu dem roten Realgar eine citronengelbe Farbe. Es bildet sich beim Zusammenschmelzen von Arsen mit Schwefel in den dieser Zusammensetzung entsprechenden Mengen, sowie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf saure Lösungen von arseniger Säure. Das Gelbglas, welches in den Arsenikhütten durch Sublimation von Arsenhexoxyd mit Schwefel dargestellt wird, besteht der Hauptsache nach aus unverändertem Arsenhexoxyd, welches meist nur einige Prozente Arsentrisulfid enthält und dadurch gelb gefärbt ist. Das Arsentrisulfid besitzt eine intensive Färbung und wurde daher früher als Malerfarbe benutzt.

Arsenpentasulfid.

Das Arsenpentasulfid As_2S_5 enthält man durch Zusammenschmelzen von Arsen mit überschüssigem Schwefel und Ausziehen des unverbundenen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff als ein hell citronengelbes Pulver, welches oberhalb des Schmelzpunktes des Schwefels zu einer rötlichgelben Flüssigkeit zusammenschmilzt und bei höherer Temperatur unverändert sublimirt. Auch beim Lösen von Arsensäure oder arsensauren Salzen in kalter, konzentrirter Salzsäure und Sättigen mit Schwefelwasserstoff in der Kälte fällt sofort Arsenpentasulfid, welches man ohne zu erwärmen abfiltriren und auswaschen muſs. Auf schwach salzsaure Lösungen von Arsensäure oder arsensauren Salzen wirkt Schwefelwasserstoff in der Kälte nicht ein, wohl aber fällt er in der Wärme unter solchen Bedingungen ganz reines Arsenpentasulfid As_2S_5. Das Pentasulfid besitzt eine hervorragende Wichtigkeit für die analytische Abscheidung und Bestimmung des Arsens. Es ist die bequemste Form, in der man das Arsen zur Wägung bringen kann.

Bunsensche Methode der Arsenbestimmung.

Diese Verhältnisse sind bereits von Robert Bunsen festgestellt worden, die Angaben von Bunsen sind aber in neuerer Zeit unberechtigterweise auf Grund ungenügender Versuche angegriffen worden. Erst im Jahre 1897 haben Piloty und Stock gezeigt, daſs die Bunsen'sche Methode zur Fällung des Arsens als Pentasulfid in der That eine ausgezeichnete ist, wenn man nur die Fällung genau nach Bunsen's Angaben in warmer, sehr schwach salzsaurer Lösung vornimmt, da konzentrirte Salzsäure in der Wärme die Arsensäure teilweise reduzirt und auch das bereits gefällte Sulfid weiter verändert.

Verbindungen des Arsens mit Halogenen.

Arsenchlorür.

Arsen verbrennt im Chlorgase zu dem sehr flüchtigen Arsenchlorür $AsCl_3$. Auſser diesem Arsenchlorür oder Arsentrichlorid ist eine andere Chlorverbindung des Arsens nicht bekannt, namentlich ist zu merken, daſs das Arsen, hierin dem Phosphor unähnlich, nicht fünf Atome Chlor zu binden vermag, sondern nur drei. Wirkt Chlorwasserstoff oder Chlorphosphor auf die Oxyde des Arsens ein, so bildet sich stets nur das Arsentrichlorid. Das Arsenchlorür, $AsCl_3 = 180{,}09$, enthält 58,61 Prozent Chlor neben 41,39 Prozent Arsen, bildet eine wasserhelle, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom

specifischen Gewicht 2,205 bei 0° und erstarrt bei niederer Temperatur zu glänzenden Krystallnadeln, welche etwa bei — 18° schmelzen. Das Arsenchlorür siedet bei 134°, sein Dampf besitzt die Dichte 6,3 und enthält demnach in 100 ccm 150 ccm Wasserstoffgas und 25 ccm Arsendampf. Es ist bereits bei niederer Temperatur sehr flüchtig und wird durch Wasser teilweise unter Salzsäureabspaltung in Arsenhexoxyd As_4O_6 verwandelt, wobei sich als Zwischenprodukt ein Arsenoxychlorid $AsOCl$ bildet.

Arsentribromid.

Ganz analog verhält sich das Arsentribromid, welches in Prismen krystallisirt, ein specifisches Gewicht von 3,66 besitzt, bei etwa 25° schmilzt und bei 220° siedet.

Jodarsen.

Das Jod zeigt ein abweichendes Verhalten gegenüber dem Arsen; es bildet je nach den Mengenverhältnissen verschiedene Verbindungen, denen die Formeln AsJ_2, AsJ_3 und AsJ_5 zukommen.

Fluorarsen.

Mit dem Fluor bildet das Arsen ein Arsentrifluorid AsF_3 (Schmelzpunkt — 8°, Siedepunkt 63°), ein Arsenpentafluorid AsF_5 und ein Arsenoxyfluorid $AsOF_3$; die letzteren beiden Körper sind aber nur in Gestalt von Doppelverbindungen mit Fluorkalium bekannt.

Statistisches.

Die Produktion von freiem Arsen, weifsem Arsenik (Arsenhexoxyd As_4O_6), Gelbglas und Rotglas beträgt auf der ganzen Erde etwas mehr als 10 000 t. Eine wichtige Produktionsstätte, die gröfste Deutschlands, ist Freiberg in Sachsen.

Geschichtliches.

Das gelbe und das rote Schwefelarsen waren schon im Altertum bekannt. Theophrast gebraucht zuerst den Namen ἀρσενικόν (*arsenikon*). Die Araber kannten anscheinend das Arsenhexoxyd und stellten damit das weifse Arsenkupfer dar, aber erst Albertus Magnus (1193 bis 1280) beschrieb die Darstellung des freien Arsens aus dem Arsenhexoxyd mittels reduzirender Substanzen (Seife). Lemery untersuchte 1675 das Arsen genauer und reihte es den Halbmetallen (Bastardmetallen) zu. Das reguläre, gelbe Arsen hat Bettendorff 1867 zuerst beobachtet; genau charakterisirt wurde es aber erst durch den Mineralogen Linck im Jahre 1899.

Chemische Technik und Experimente.

Auf der Bildung des Arsenwasserstoffs aus Arsenverbindungen durch nascirenden Wasserstoff beruht die empfindlichste Methode zum Nachweise des Arsens, und einer der wichtigsten Apparate der gerichtlichen Chemie: der Marsh'sche Apparat (Figur 163).

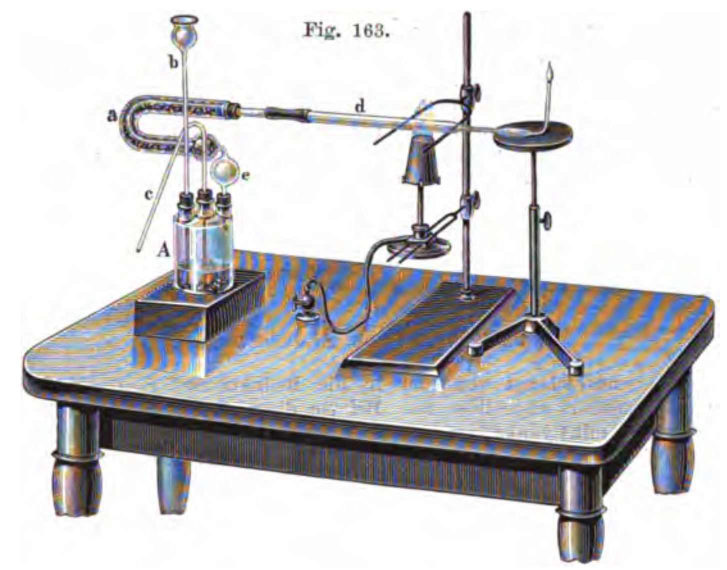
Marsh-scher Apparat.

A ist eine Woulff'sche Flasche, in welcher sich Zink und Wasser befindet, *ab* eine Trockenröhre mit Stücken von Chlorcalcium gefüllt, *d* eine an einer Stelle verjüngte Glasröhre, die in eine feine, offene, aufrecht stehende Spitze mündet, *c* ein Heberrohr, um die Flüssigkeit in der Flasche, ohne den Apparat aus einander nehmen zu müssen, entfernen zu können.

Giefst man durch die Trichterröhre in die Flasche reine, verdünnte Schwefelsäure, so beginnt sogleich die Entwickelung von Wasserstoffgas; ist diese einige Minuten mäfsig im Gange, und man bringt durch dieselbe Trichterröhre eine Lösung von arseniger Säure, Arsensäure, eines Salzes dieser beiden Säuren, oder überhaupt eine Flüssigkeit, welche nur eine Spur einer Arsensauerstoffverbindung enthält, in die Flasche, so beginnt die Bildung von Arsenwasserstoffgas alsbald; zündet man nun das aus der Spitze

ausströmende Gas an, so brennt es mit bläulichweifser Flamme, aus der sich weifse Nebel (von Arsenigsäureanhydrid) erheben. Hält man in die Flamme trockene Porzellanplatten, eine Porzellanschale oder dergleichen, so

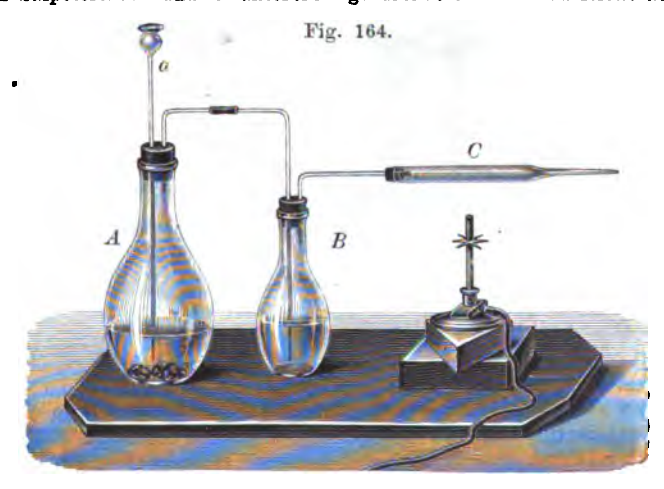
Fig. 163.



Marsh'scher Apparat zum Arsennachweis.

schlagen sich darauf braunschwarze, glänzende Flecken von Arsen nieder, die in Salpetersäure und in unterchlorigsaurem Natrium sich leicht auflösen.

Fig. 164.



Arsennachweis nach Fresenius und Babo.

Erhitzt man ferner einen Teil der Glasröhre, wie die Abbildung zeigt, mittels einer Gaslampe zum Glühen, so bildet sich jenseits der erhitzten

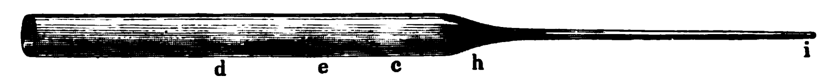
Stelle in der Röhre ein Arsenspiegel. Diese Methode ist so empfindlich, dafs wir durch sie auch noch die geringsten Spuren von Arsen entdecken können.

Methode von Fresenius und Babo zur Ausmittelung des Arsens.

Sämtliche Verbindungen des Arsens mit Schwefel werden durch eine Mischung von Cyankalium und Soda unter Bildung von Schwefelcyankalium und Abscheidung von Arsen reduzirt. Es gründet sich hierauf eine Methode des Nachweises des Arsens, wenn dasselbe als Schwefelarsen vorliegt. Die Reduktion erfolgt besonders leicht, wenn sie in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen wird (Figur 164, a. v. S.).

Aus dem Kolben *A* wird aus Marmor und Salzsäure Kohlendioxyd entwickelt. Dieses wird in *B*, wo es durch konzentrirte Schwefelsäure streicht,

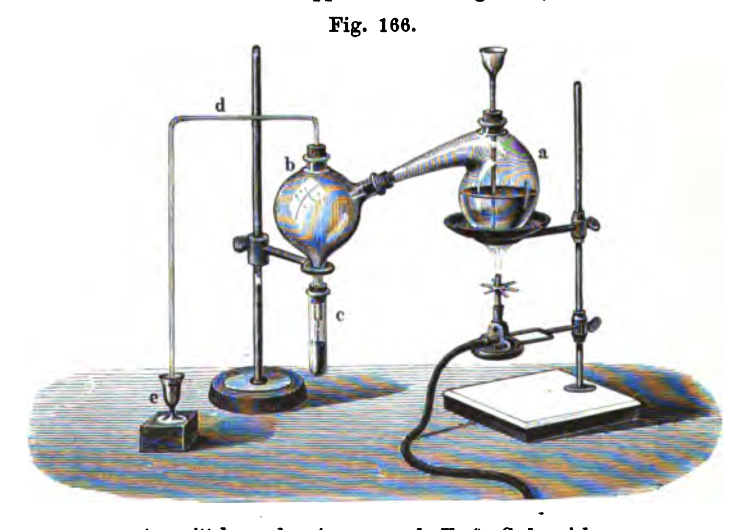
Fig. 165.



Reduktionsröhre zum Arsennachweis.

getrocknet, und gelangt von hier in die Reduktionsröhre *C*, welche in Figur 165 besonders abgebildet ist. Bei *de* dieser Röhre befindet sich das Schwefelarsen, mit Cyankalium und Soda innig gemengt. Wenn die Kohlensäure sämtliche Luft aus dem Apparate verdrängt hat, und die Reduktions-

Fig. 166.



Ausmittelung des Arsens nach Fyfe-Schneider.

röhre samt dem Gemenge durch Erwärmen mit einer einfachen Flamme sorgfältigst getrocknet ist, wobei die Kohlensäure fort und fort in mäfsigem Strome entwickelt werden mufs, so erhitzt man erst die Stelle *c* der Röhre mittels einer Lampe zum Glühen und dann mit einer zweiten das Gemenge. Es bildet sich dann alsbald bei *h* ein starker Arsenspiegel, während ein kleiner Teil des Arsens bei *i* aus der Mündung der Röhre entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt.

Auf der Flüchtigkeit des Chlorarsens beruht die Methode zur Entdeckung des Arsens von Fyfe-Schneider (Figur 166). Nach den ge-

nannten Autoren bringt man bei gerichtlichen Untersuchungen die auf Arsen zu prüfende Substanz unter reichlichem Zusatz von Kochsalz in die Retorte *a*, trägt durch das Trichterrohr allmählich konzentrirte Schwefelsäure ein und fängt die Dämpfe in dem Ballon *b* auf, dessen unteres Ende mittels eines durchbohrten Stopfens an einer Proberöhre *c* befestigt ist. Die Leitungsröhre *d* mündet in ein Gefäfs *e*, in welchem sich verdünnte Salzsäure befindet. Wird die Schwefelsäure in die Retorte allmählich eingetragen, und im Sandbade vorsichtig erhitzt, so destillirt das sich bildende Chlorarsen in die Proberöhre über, während ein Teil durch den Strom des überschüssigen Chlorwasserstoffgases in die im Gefäfse *e* befindliche Salzsäure geführt und hier aufgelöst wird.

Fyfe-Schneider'sche Methode zur Ausmittelung des Arsens.

Dies Schneider'sche Verfahren leidet an dem Übelstande, dafs Arsensäure, die höchste Oxydationsstufe des Arsens, dabei nur sehr langsam und unvollständig in Arsenchlorür umgewandelt wird. Setzt man aber der Untersuchungsmasse ein Eisenoxydulsalz zu, so erfolgt die Reduktion zu Arsenchlorür glatt und leicht. Nach Emil Fischer versetzt man daher zur analytischen Abscheidung des Arsens aus Gemengen das Gemisch mit Eisenchlorür, und leitet in der Wärme einen Strom von Salzsäuregas hindurch, wobei alles Arsen in das Destillat übergeht. Auch wenn man durch eine Arsensäure oder arsenige Säure enthaltende siedende Lösung ein Gemisch von viel Chlorwasserstoff- und wenig Schwefelwasserstoffgas leitet, geht alles Arsen in das Destillat (Piloty und Stock).

Verfahren von Emil Fischer zur quantitativen Bestimmung des Arsens.

Antimon.

Synonyma: Stibium, Regulus Antimonii (lat.); Spiefsglanzmetall; Antimoine (franz.); Antimony (engl.); Сурьма *(surjma, russ.).*

Zeichen Sb. Atomgewicht Sb = 119,52. Specifisches Gewicht (Wasser = 1) 6,7; Dampfdichte (Luft = 1) 12,4. Drei- und fünfwertig.

Das Antimon findet sich nur selten gediegen in der Natur, meist an Schwefel und an Sauerstoff gebunden, auch als Arsenantimon $SbAs_3$; es wird hüttenmännisch folgendermafsen dargestellt: Schwefelantimon wird aus dem Grauspiefsglanzerz ausgeschmolzen, geröstet und in mäfsiger Glühhitze mit Kohle und Pottasche zusammengeschmolzen, wobei sich das Antimon als *Regulus* ausscheidet.

Vorkommen und Gewinnung.

Das so gewonnene Antimon ist aber nie chemisch rein, sondern enthält geringe Mengen von Eisen, Blei, Arsen und Schwefel. Von Arsen befreit man das Antimon durch Schmelzen mit $^1/_{10}$ Salpeter in einem Tiegel, wobei das Arsen als arsensaures Kalium in die Schlacke geht. Doch mufs das Schmelzen, um vollkommen arsenfreies Antimon zu erhalten, gewöhnlich mehrmals wiederholt werden.

Reindarstellung.

Im Kleinen erhält man reines Antimon durch Zusammenschmelzen von 100 g Schwefelantimon, 42 g Eisenfeile, 10 g wasserfreiem Natriumsulfat und 2 g Holzkohle, oder auch durch Reduktion von Natriummetaantimoniat $NaSbO_3$.

Das Antimon besitzt eine bläulichweifse Farbe, vollkommenen Metallglanz, ein krystallinisch-blätteriges Gefüge, ist spröde, leicht zu pulvern und leicht schmelzbar. Es schmilzt im reinen Zustande

Eigenschaften.

erst bei etwa 630° (nach früheren Angaben viel niedriger) und krystallisirt beim Erstarren in Rhomboëdern. Erst in sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich und destillirt oberhalb 1300°. Die Destillation mufs in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden, da das Antimon nicht nur durch Sauerstoffgas sofort oxydirt wird, sondern sogar den Wasserdampf bei hoher Temperatur zersetzt:

$$2\,Sb + 3\,H_2O = Sb_2O_3 + 3\,H_2.$$

An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wird es aber an der Luft bis zum Schmelzen erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt zu Antimonoxyd, welches sich als weifser, geruchloser Rauch erhebt. Wirft man eine geschmolzene, rotglühende Antimonkugel von einiger Höhe auf den Boden, so bilden sich zahllose kleinere glühende Kügelchen, die radienförmig aus einander laufen.

Das Antimon wird weder von Salzsäure noch von verdünnter Schwefelsäure angegriffen, Salpetersäure verwandelt es in ein weifses, unlösliches Pulver, gewöhnlich ein Gemenge von Antimonoxyd und Antimonsäure, dagegen wird es von Königswasser leicht, je nach der Dauer der Einwirkung, zu Chlorür oder Chlorid gelöst. Im gepulverten Zustande verbrennt es im Chlorgase schon ohne äufsere Wärmezufuhr zu Antimonchlorid. In schmelzendem Zustande absorbirt es Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas.

In seinen Verbindungen bietet es so grofse Übereinstimmung mit dem Phosphor und dem Arsen dar, dafs es mit den beiden genannten Elementen eine natürliche Gruppe bildet, andererseits besitzt das Antimon viele physikalische Eigenschaften, die ihm einen **metallischen** Charakter verleihen; ihm fehlt nur die **Duktilität** der wahren Metalle. Mit Zinn und mit Blei liefert es Legirungen, welche einen sehr vollkommenen Metallcharakter tragen; der technische Wert solcher Legirungen (Letternmetall, Britanniametall) besteht im wesentlichen darin, dafs durch den Zusatz von Antimon die Duktilität des Bleies und des Zinks herabgemindert ist (Hartblei).

Geschichtliches.

Der Spiefsglanz (Schwefelantimon) diente schon in grauer Vorzeit als beliebtes Toilettemittel zum Schwarzfärben der Augenbrauen. Das freie Antimon wurde bereits von dem alten Kulturvolke der Chalder etwa 1000 Jahre vor Beginn unserer Zeitrechnung technisch dargestellt und zu Gebrauchsgegenständen verarbeitet (W. Belck). Seine Verbindungen haben namentlich im 15. Jahrhundert Basilius Valentinus und im 19. Jahrhundert Proust und Berzelius näher untersucht.

Antimonhexoxyd, Sb_4O_6.

Synonyma: Stibium oxydatum, Antimonoxyd, antimonige Säure, Flores antimonii, Antimontrioxyd.

Molekulargewicht Sb_4O_6 = 573,28. Prozentische Zusammensetzung: 83,38 Prozent Antimon, 16,62 Prozent Sauerstoff.

Das Antimonoxyd findet sich im Mineralreiche als Antimonblüte (Weifsspiefsglanzerz) in wohl ausgebildeten, glänzenden Rhombensäulen des rhombischen Systems, als Senarmontit in regulären Oktaëdern krystallisirt, aber auch als erdiger, amorpher Überzug anderer Antimonerze (Antimonocker).

Vorkommen und Eigenschaften.

Auch künstlich läfst es sich krystallisirt erhalten, bald in Formen des rhombischen Systems, bald in Oktaëdern, es ist demnach dimorph. Krystallisirt erhält man es durch Verbrennen des Antimons an der Luft, wobei sich die weifsen Dämpfe des gebildeten Antimonoxydes zu glänzenden Krystallen, den sogenannten Spiefsglanzblumen, verdichten.

Durch Zersetzung von Antimonchlorür mit kohlensaurem Natrium erhält man es als ein krystallinisches, durch Behandlung von Schwefelantimon mit Salpetersäure als amorphes, weifses Pulver.

Das Antimonoxyd wird beim Erhitzen gelb, schmilzt bei höherer Temperatur, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und verflüchtigt sich in hohen Hitzegraden. Die Dampfdichte beträgt bei 1560° 19,6 bis 20,0 (berechnet 19,2). Bei Luftzutritt erhitzt, verwandelt es sich unter Sauerstoffaufnahme in Antimondioxyd SbO_2, welches nicht flüchtig ist; es kann daher nur bei abgehaltener Luft sublimirt werden.

In Wasser ist es nahezu unlöslich, löst sich aber in Chlorwasserstoffsäure langsam auf; aus dieser Lösung schlagen Zink und Eisen Antimon nieder, Zink unter gleichzeitiger Bildung von Antimonwasserstoffgas.

Das Antimonoxyd ist eine schwache Basis und bildet mit Säuren die Antimonoxydsalze. Gegen starke Basen aber verhält es sich gewissermafsen als Säure (daher der frühere Name antimonige Säure) und verbindet sich damit, indem es sich darin auflöst.

Physiologische Wirkungen.

Das Antimonoxyd und seine Verbindungen besitzen lange nicht so starke physiologische Wirkungen, wie das Arsenhexoxyd und die arsenigsauren Salze. Seit den Arbeiten von Basilius Valentinus (Triumphwagen des Antimonii) sind die Verbindungen des Antimons in früheren Jahrhunderten aufserordentlich viel zum medizinischen Gebrauche herangezogen worden. Viele dieser Präparate, die damals nicht in chemisch reinem Zustande dargestellt wurden, werden auch durch ihren Arsengehalt gewirkt haben; jetzt sind sie fast alle verlassen und selbst der Brechweinstein (weinsaures Antimonoxydkali), dessen Wirkung als *Vomitivum* zweifellos ist, hat nur noch toxikologisches Interesse. Die Maximaldosis von Brechweinstein beträgt 0,2 g auf einmal und 0,5 g an einem Tage.

Antimonpentoxyd, Sb_2O_5.

Synonymon: Antimonsäureanhydrid.

Molekulargewicht $Sb_2O_5 = 318,44$. Prozentische Zusammensetzung: 75,07 Prozent Antimon, 24,93 Prozent Sauerstoff.

Darstellung.

Antimonpentoxyd erhält man durch Erhitzen von Antimon mit Salpetersäure und Verflüchtigung der überschüssigen Säure bei einer unter der Glühhitze liegenden Temperatur.

Eigenschaften.

Antimonpentoxyd bildet ein blafs citronengelbes, beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver, welches sich in Wasser gar nicht, in Säuren nur sehr schwer auflöst, aber durch wässerige Lösungen von Schwefel-

ammonium oder Schwefelnatrium reichlich aufgenommen wird. Beim Zusammenschmelzen mit Alkalikarbonaten entwickelt es Kohlensäure und geht in **Antimoniate** über. Durch Fällen der wässerigen Lösungen der Antimoniate mit Salpetersäure (durch überschüssige Salzsäure werden die Antimoniate leicht gelöst) erhält man die freie **Antimonsäure** als weifsen Niederschlag. Die dreibasische Antimonsäure H_3SbO_4 vermag gleich der Phosphorsäure durch Wasserabspaltung in eine **Metantimonsäure** $HSbO_3$ überzugehen, und zwar schon beim Erhitzen auf 175°. Mit dieser, der Metaphosphorsäure entsprechenden Metantimonsäure darf nicht die **Pyroantimonsäure** $H_4Sb_2O_7$ verwechselt werden, welche durch ein in kaltem Wasser fast unlösliches Natriumsalz $H_2Na_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ ausgezeichnet ist und von ihrem Entdecker **Frémy** unzutreffenderweise Metantimonsäure genannt wurde.

Antimondioxyd.

Beim Erhitzen gehen alle diese Hydrate zunächst in Antimonpentoxyd über, aber dieses ist selbst nicht glühbeständig (vergl. das ähnliche Verhalten des Arsenpentoxyds, S. 360). Das Antimonpentoxyd geht bei Glühhitze in ein **Antimondioxyd** SbO_2 über:

$$2Sb_2O_5 = 4SbO_2 + O_2.$$

Auch das Antimonhexoxyd bildet beim Erhitzen unter Luftzutritt die nämliche Verbindung (S. 369). Das Antimondioxyd wird in den Lehrbüchern häufig mit verdoppelter Molekularformel geschrieben und als antimonsaures Antimonoxyd oder Antimontetroxyd bezeichnet, aber ohne thatsächliche Grundlage. Das Molekulargewicht des Antimondioxyds ist unbekannt, seine Dampfdichte läfst sich nicht bestimmen, Salze liefert das Oxyd nicht, und es liegt daher nicht der mindeste Grund vor, die empirische Formel SbO_2, welche dieses Oxyd des Antimons mit den Dioxyden anderer Elemente (Silicium, Zinn, Blei, Mangan, Rubidium) in Parallele setzt, durch eine komplizirtere Formel zu ersetzen. Wie viele Superoxyde, so macht auch das Antimondioxyd aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei. Entsprechend seiner Zusammensetzung $SbO_2 = 151,28$ enthält das Antimondioxyd 79,02 Prozent Antimon neben 20,98 Prozent Sauerstoff.

Antimonwasserstoff, SbH_3.

Synonyma: Stibin, Antimonwasserstoffgas.

Molekulargewicht $SbH_3 = 122,52$. Prozentische Zusammensetzung: 97,55 Prozent Antimon, 2,45 Prozent Wasserstoff.

Bildung und Darstellung.

Die Bildungsweisen und das Verhalten des Antimonwasserstoffs, SbH_3, sind denen des Arsenwasserstoffs ganz analog. Wird Zink mit verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Antimonoxyd behandelt, so entwickelt sich neben viel Wasserstoff dieses Gas, seine Flamme setzt auf Porzellan schwarze Flecke von Antimon ab, welche mit Arsen nicht verwechselt werden können, da sie in Natriumhypochloritlösung unlöslich sind. Reiner und konzentrirter, d. h. mit weniger Wasserstoffgas gemengt, erhält man das Antimonwasserstoffgas durch Be-

handlung von Natriumamalgam mit einer konzentrirten Lösung von Antimonchlorür.

Antimonwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches einen eigentümlichen Geruch besitzt, der entfernt an Schwefelwasserstoff, aber nicht an Arsenwasserstoff erinnert. Das Gas ist brennbar und bildet eine blasse, bläulichgrüne Flamme, welche dicke, weifse Rauchwolken von Antimonhexoxyd Sb_4O_6 aussendet. Das Antimonwasserstoffgas ist viel zersetzlicher als das Arsenwasserstoffgas. Bereits beim Erwärmen auf 150° beginnt die Abscheidung von Antimon und bei 200 bis 210° wird aller Antimonwasserstoff zersetzt, während Arsenwasserstoff bei dieser Temperatur noch ganz unverändert bleibt.

Eigenschaften.

Eine Verbindung Sb_4H_2, entsprechend dem festen Phosphorwasserstoff P_4H_2, ist noch unsicherer, als der feste Arsenwasserstoff As_4H_2 (S. 357). Eine explosive Modifikation des Antimons wird auf elektrolytischem Wege erhalten und hat sich als wasserstoffhaltig erwiesen.

Fester Antimonwasserstoff.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel und mit Halogenen.

Gegen Schwefel und gegen Chlor tritt das Antimon sowohl dreiwertig als auch fünfwertig auf. Die Sulfide des Antimons, Sb_2S_3 und Sb_2S_5, tragen den Charakter geschwefelter Säureanhydride; sie lösen sich in Schwefelnatrium, Schwefelkalium oder Schwefelammonium zu Sulfosalzen, welche sich von den Antimoniaten nur dadurch unterscheiden, dafs der gesamte Sauerstoffgehalt dieser Salze in ihnen durch Schwefel ersetzt ist. Auch mit vielen Schwermetallsulfiden bildet das Antimonsulfür Sb_2S_3 und das Antimonsulfid Sb_2S_5 salzartige Doppelverbindungen, welche als Mineralien häufig vorkommen. Das Antimonchlorür $SbCl_3$ und das Antimonchlorid $SbCl_5$ stehen in ihren Eigenschaften in der Mitte zwischen den sich mit Wasser zersetzenden Chloriden des Phosphors und den in Wasser löslichen Schwermetallchloriden.

Antimonsulfür, Sb_2S_3.

Molekulargewicht Sb_2S_3 = 334,53. Specifisches Gewicht (Wasser = 1) 4,7. Prozentische Zusammensetzung: 71,46 Prozent Antimon, 28,54 Prozent Schwefel.

Das Antimonsulfür oder Dreifach-Schwefelantimon kommt im Mineralreiche als das häufigste Antimonerz unter dem Namen Grauspiefsglanzerz oder Antimonglanz vor. Es bildet meist lange, säulenartige Krystalle des rhombischen Systems, oder krystallinischblätterige und strahlige Massen von ausgesprochenem Metallglanz und blei- oder stahlgrauer Farbe. Es ist spröde, leicht schmelzbar und in stärkerer Hitze bei Luftabschlufs flüchtig. Wird es in geschmolzenem Zustande plötzlich abgekühlt, so stellt es eine dunkelbraune, amorphe

Grauspiefsglanzerz.

Masse dar, welche ein geringeres Volumgewicht (4,15) zeigt und Nichtleiter der Elektricität ist, während das ursprüngliche Schwefelantimon die Elektricität leitet.

Aufserdem kommen sehr zahlreiche Mineralien vor, in denen das Antimonsulfür in Form von Thioantimoniten mit basischen Schwefelmetallen zu salzartigen Verbindungen vereinigt ist. So findet es sich mit Schwefelblei als Zinkenit, Plagionit und Jamesonit, desgleichen als Boulangerit, Geokronit, Kilbrikenit, ferner als dunkles Rotgültigerz, Schwarzgültigerz und Myargyrit. Mit Schwefeleisen bildet es den Berthierit. Mit Schwefelkupfer und Schwefelblei den Bournonit und Antimonkupferglanz. Mit Schwefelsilber und Schwefelblei das Schilfglanzerz. Mit Schwefelsilber und mehreren anderen Schwefelmetallen, als Schwefelarsen, Schwefelkupfer, Schwefeleisen: den Polybasit. Mit Schwefeleisen, Schwefelzink, Schwefelkupfer und Schwefelarsen die Fahlerze.

Reindarstellung des Antimonsulfürs.

In der Natur ist das Antimonsulfür niemals rein, sondern stets arsenhaltig. Künstlich läfst sich reines Antimonsulfür durch Zusammenschmelzen seiner Bestandteile oder durch Zersetzung des Antimonoxyds oder Chlorürs mittels Schwefelwasserstoffgas darstellen. Auf letztere Weise gewonnen, ist es ein schön orangeroter Niederschlag.

Eigenschaften.

In konzentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Antimonsulfür unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zu Antimonchlorür auf. Durch Wasserstoffgas wird es in der Hitze, indem sich Schwefelwasserstoffgas bildet, reduzirt.

Oxysulfide des Antimons: Spiefsglanzglas, Mineralkermes.

An der Luft erhitzt (geröstet), verwandelt es sich in Schwefeldioxyd und Antimonoxyd, letzteres aber tritt mit einem Teile unzersetzten Schwefelantimons selbst in Verbindung. Eine derartige Verbindung ist das Spiefsglanzglas, welches man durch unvollständiges Rösten des Grauspiefsglanzerzes und Zusammenschmelzen der oxydirten Masse als eine glasartige, braune bis hyacinthrote Masse erhält. Eine ähnliche Verbindung kommt als Rotspiefsglanzerz vor. Ein Gemenge von Antimonsulfür und Antimonoxyd war auch der Mineralkermes der Pharmacie.

Anwendung.

Das Antimontrisulfid findet als Heilmittel bei Halskrankheiten eine nur noch sehr beschränkte Anwendung. Eine grofse Bedeutung hat aber der Spiefsglanz und die anderen Schwefelantimonmineralien als Ausgangsmaterial für alle Antimonverbindungen, welche namentlich für die Baumwollfärberei von grofser Bedeutung sind (vergl. unten bei Fluorantimon), sowie für die Darstellung des Antimonmetalles.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5.

Synonyma: Sulfur auratum Antimonii, Goldschwefel, Antimonsulfid, Fünffach-Schwefelantimon.

Molekulargewicht $Sb_2S_5 = 398,19$. Prozentische Zusammensetzung: 59,99 Prozent Antimon, 40,01 Prozent Schwefel.

Bildung.

Antimonpentasulfid erhält man durch Fällen einer weinsauren wässerigen Lösung von Antimonchlorid $SbCl_5$ mit Schwefelwasserstoff:

$$2\,SbCl_5 + 5\,H_2S = Sb_2S_5 + 10\,HCl\,,$$

Darstellung.

oder durch Zersetzung von Natriumsulfantimoniat $Na_3SbS_4 + 9\,H_2O$ (Schlippe'sches Salz) mit verdünnten Säuren. 20 g Schlippe'sches Salz werden in 120 g Wasser gelöst und in eine Mischung von 6,6 g Schwefelsäure

mit 200 g Wasser unter Umschütteln eingegossen, abgesaugt und mit Wasser und Alkohol nachgewaschen.

Eigenschaften. Das Antimonpentasulfid ist ein dunkel orangerotes Pulver, welches sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkalien und Schwefelalkalien auflöst (unter Bildung von Sulfosalzen). Es löst sich bereits in Kalium- oder Natriumkarbonatlösungen, nicht aber in Ammoniumkarbonatlösung. Auch in Weinsäure ist das reine Präparat unlöslich, während das Handelsprodukt an Weinsäurelösungen häufig Antimonhexoxyd Sb_4O_6 abgiebt. Verwendung. Das Pentasulfid dient als Zusatz zum vulkanisirten Kautschuk, dem es die bekannte rote Farbe erteilt. Früher wurde es auch vielfach als Arzneimittel angewendet.

Antimontrichlorid, $SbCl_3$.

Synonyma: Butyrum antimonii; Spiefsglanzbutter; Antimonchlorür; Dreifach-Chlorantimon.

Molekulargewicht $SbCl_3 = 225{,}02$. Schmelzpunkt 73°, Siedepunkt 223,5°. Specifisches Gewicht 3,064 bei 26°. Prozentische Zusammensetzung: 53,12 Prozent Antimon, 46,88 Prozent Chlor.

Bildung. Antimontrichlorid bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf erhitztes überschüssiges Antimon, durch Destillation von Antimon mit Quecksilberchlorid oder mit Chlorsilber und durch Lösen von Schwefelantimon in Salzsäure.

Darstellung. Zur Darstellung des Antimontrichlorids werden 100 g gepulverter Grauspiefsglanz mit 500 ccm roher Salzsäure in einem Kolben unter dem Abzuge erhitzt unter allmählichem Zusatze von etwa 4 g Kaliumchlorat. Wenn das Erz verschwunden ist, filtrirt man durch Glaswolle vom Schwefel ab und destillirt aus einer Retorte, wobei zuerst wässerige Salzsäure, dann eine konzentrirte, häufig von Eisenchlorid gelb gefärbte Chlorantimonlösung, endlich schön weifses, krystallinisch erstarrendes, reines Chlorantimon übergeht.

Eigenschaften. Antimontrichlorid krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in glänzenden, rhombischen Krystallen, welche ätzende Eigenschaften besitzen und an der Luft durch Wasseranziehung in eine butterartige Masse (Antimonbutter) übergehen. Durch Wasser wird es in Antimonhexoxyd und Salzsäure gespalten:

$$4\,SbCl_3 + 6\,H_2O = Sb_4O_6 + 12\,HCl;$$

dabei treten verschiedene **Oxychloride** (Algarotpulver) als Zwischenprodukte auf.

Verwendung. Das Antimontrichlorid sowie seine Doppelsalze mit Chlornatrium oder Chlormagnesium finden als Beize für Baumwolle und für Eisen (zum Bronziren von Gewehrläufen) Verwendung.

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$.

Synonyma: Fünffach-Chlorantimon, Antimonperchlorid.

Molekulargewicht $SbCl_5 = 295{,}40$. Prozentische Zusammensetzung: 59,54 Prozent Chlor, 40,46 Prozent Antimon.

Das Antimonchlorid bildet sich beim Verbrennen des Antimons in Chlorgas bei Überschuſs des letzteren. Antimon, als Pulver in eine Flasche mit überschüssigem Chlorgase geschüttet, verbrennt mit groſsem Glanze zu Chlorid. Antimonchlorür addirt in der Kälte direkt Chlorgas:

$$SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5.$$

Eigenschaften.

Antimonpentachlorid ist eine an der Luft rauchende, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, welche in niedriger Temperatur zu nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt — 6° erstarrt, schwerer als Wasser ist und beim Erhitzen bei 140° unter teilweisem Zerfall in Antimontrichlorid und Chlorgas zu sieden beginnt. Mit wenig Wasser oder Wasserdampf bildet es feste Hydrate, $SbCl_5 + H_2O$ und $SbCl_5 + 4H_2O$; auch mit Salzsäure, Blausäure, Chlorschwefel, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid verbindet es sich zu krystallisirten Substanzen.

Verwendung.

Antimonpentachlorid findet wegen seiner Eigenschaft, leicht unter Chlorabspaltung in Antimontrichlorid überzugehen, in der organischen Chemie als Chlorüberträger in ähnlicher Weise Verwendung, wie wir dies beim Phosphorpentachlorid beschrieben haben (S. 345).

Verbindungen des Antimons mit Brom, Jod, Fluor.

Antimontribromid $SbBr_3$ ist fest und farblos, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in rhombischen Krystallen, schmilzt bei etwa 90°, siedet bei etwa 270°. Antimontrijodid SbJ_3 bildet rote oder gelbe Krystalle von verschiedenen Formen, schmilzt bei 166° und siedet bei 401°. Antimonpentajodid SbJ_5 schmilzt bei 79° und dissociirt sehr leicht. Antimontrifluorid SbF_3, Antimonpentafluorid SbF_5, Antimonfluochlorid SbF_3Cl_2 und Antimonoxyfluorid $SbOF_3$ sind durch ihre Neigung zur Bildung löslicher Doppelsalze ausgezeichnet und finden daher in der Baumwollfärberei Verwendung, wo es sich darum handelt, Antimon aus wässerigen Lösungen bei Gegenwart von Tannin auf die Baumwollfaser niederzuschlagen, da auf solcher Tanninantimonbeize basische Farbstoffe sehr fest zu haften pflegen. Auſser den Fluorverbindungen des Antimons benutzt die Textilindustrie auch noch eine Anzahl organischer Antimonverbindungen, unter denen der Brechweinstein die älteste ist.

Erkennung und Bestimmung des Antimons.

Erkennung und Bestimmung des Antimons.

Antimonverbindungen werden daran erkannt, daſs ihre Lösungen — durch Zusatz von Weinsäure bringt man die sonst schwer löslichen Substanzen leicht in Lösung — mit Schwefelwasserstoff orangerote, in Schwefelammonium lösliche, in kohlensaurem Ammoniak unlösliche Niederschläge geben. Auf Kohle mit dem Lötrohr erhitzt, geben sie ein an der Luft rauchendes, nach dem Erstarren sprödes Korn von metallischem Antimon. Die gröſste Schwierigkeit macht, namentlich wenn es sich um sehr kleine Mengen handelt, die Unterscheidung und Trennung des Antimons von dem ihm in vieler Hinsicht sehr ähnlichen Arsen.

Antimonsauerstoffverbindungen gaben im Marsh'schen Apparate ganz ähnliche Erscheinungen wie Arsenverbindungen, doch lassen sich ebensowohl die auf Porzellan erzeugten Flecken, als auch die Metallspiegel bei weiterer geeigneter Behandlung leicht von einander unterscheiden. Auch ihr äußeres Ansehen zeigt charakteristische Verschiedenheiten. Wird Antimonwasserstoffgas in eine Auflösung von salpetersaurem Silber geleitet, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Antimonsilber Ag_3Sb aus.

Zur quantitativen Trennung des Arsens vom Antimon benutzt man das Verfahren von Piloty und Stock (S. 367); das Antimon bleibt im Destillationsrückstande.

VI. Gruppe:

Kohlenstoffgruppe.

Bor.

Synonyma: *Boron (veraltet); Bore (franz.); Borine (engl.);* Боръ *(bor, russ.).*

Zeichen B. Atomgewicht B = 10,86. Specifisches Gewicht des krystallisirten Bors 2,68 (des amorphen 2,45). Dreiwertig.

Vorkommen.

Das Bor kommt in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff in Form von Borsäure und von Boraten (Boracit, Tinkal, Boronatrocalcit, Borocalcit, Pinnoit) in vulkanischen Gegenden und in Kalisalzlagern vor. Beide Arten des Vorkommens erklären sich durch die Flüchtigkeit und Löslichkeit der Borverbindungen, die erstere Eigenschaft läßt sie mit Gasen und Wasserdämpfen in den Fumarolen aus der Tiefe an die Erdoberfläche steigen und die zweite führt sie mit dem Wasser dem Meere zu, aus welchem sie sich erst beim starken Eindunsten mit den Mutterlaugensalzen in Form der genannten Mineralien abscheiden. 1 cbm Meerwasser enthält 0,2 g Bor. Borsäure ist auch ein Bestandteil der Turmaline, des Datoliths und Axinits; aus den verwitterten Gesteinen gelangt sie in kleiner Menge in den Boden und wird von vielen Pflanzen aufgenommen; sie findet sich daher in der Asche mancher Pflanzen, im Obst, in deutschen und in kalifornischen Weinen als normaler Bestandteil, wenn auch immer nur in ganz minimalen Mengen.

Bildung.

Freies Bor bildet sich aus Borsäure oder Borax durch Reduktion mit Kalium, Natrium, Magnesium, Aluminium oder Phosphor.

Darstellung.

100 g geschmolzener und noch heiß fein gepulverter Borax werden mit 50 g Magnesiumpulver gut gemischt, die Masse in einen hessischen Tiegel gefüllt, festgedrückt und mit einer Schicht von reinem Borax bedeckt. Alle diese Operationen müssen möglichst rasch und in erwärmten Gefäßen ausgeführt werden, da der entwässerte Borax sehr hygroskopisch ist. Man verschließt den Tiegel mit einem dazu angefertigten, gut passenden Deckel aus

starkem Eisenblech mit übergreifendem Rande und erhitzt im Rößler'schen Ofen (s. bei Kohlenstoff) eine Viertelstunde zur Rotglut. Nach dem Erkalten zerreibt man das Reaktionsprodukt, kocht es mit Wasser, dann mit Salzsäure, endlich wieder mit Wasser aus und trocknet das restirende graubraune Pulver auf dem Wasserbade.

Rein-darstellung.

Das so erhaltene Rohprodukt ist meist amorph und noch sehr unrein. Entzieht man ihm durch Auskochen mit Säuren die beigemengten Metalle, so verflüchtigt sich ein Teil des Bors als gasförmiger Borwasserstoff, ein Teil geht in festen Bromwasserstoff über. Das so erhaltene Gemenge von unreinem Bor mit festem Borwasserstoff schmilzt man zur Reinigung bei Nickelschmelzhitze mit Aluminium zusammen, löst nach dem Wiedererkalten das Metall in Salzsäure und trennt die Borkrystalle von den Boraluminiumkrystallen (welche sich namentlich dann reichlich bilden, wenn der Ofen nicht heiſs genug war) durch Abschlämmen oder durch Auskochen mit Salpetersäure.

Eigen-schaften.

Das Bor bildet bald dunkel granatrote, bald honiggelbe oder lichthyacinthrote, bald endlich auch wohl völlig farblose Krystalle, deren Grundform ein quadratisches Prisma ist. Die Borkrystalle (Figur 167, 168) besitzen Glanz und Lichtbrechungsvermögen in einem nur mit dem des Diamants vergleichbaren Grade und zeigen deshalb, obgleich im Allgemeinen durchscheinend bis durchsichtig, bei beträchtlicher Dicke Metallglanz. Die Härte des Bors ist sehr bedeutend und gröſser als die des Korunds; es kommt das Bor in der Härte dem Diamant gleich. Das krystallisirte Bor widersteht bei stärkstem Erhitzen der Oxydation. Selbst bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, oxydirt es sich nur oberflächlich. Bei der Temperatur des elektrischen Ofens verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen. Im Chlorgase erhitzt, entzündet es sich und verbrennt zu Chlorbor; im Stickgase giebt es Borstickstoff (S. 380). Säuren wirken weder in der Kälte noch beim Erhitzen in bemerkbarer Weise ein. Ebensowenig Auflösungen von Alkalien; dagegen wird es von kaustischen und kohlensauren Alkalien bei Rotglut aufgelöst.

Fig. 167. Fig. 168.

Bordiamanten.

Die verschiedenen Farben, welche die Krystalle des Bors zeigen, sind für dasselbe nicht wesentlich, sondern rühren, wie die Färbungen verschiedener Edelsteine und anderer Mineralien, von geringen Beimengungen fremder Stoffe her. Die Borkrystalle enthalten häufig Aluminium, Stickstoff, Kohlenstoff.

Das amorphe Bor bildet ein braunes Pulver, dessen specifisches Gewicht erheblich niedriger gefunden wird, als dasjenige des krystallisirten Bors (1,8 bis 2,45); in feiner Verteilung absorbirt es Gase wie Kohle und wie Platinmohr und zeigt daher ähnliche katalytische Wirkungen. Beim Erhitzen an der Luft oder im Stickoxydgase verbrennt es leicht mit starkem Glanze, unter Bildung eines Gemisches

von Borsesquioxyd und Borstickstoff. Salpetersäure, Königswasser, konzentrirte Schwefelsäure und schmelzendes Natronhydrat oxydiren es zu Borsäure. Gegen einige Metalle und ihre Verbindungen verhält sich das Bor als Reduktionsmittel. Im Wasserdampf geglüht, entwickelt es Wasserstoffgas und verwandelt sich in Borsäure; im Schwefelwasserstoffstrome erhitzt, liefert es Schwefelbor unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Auch auf Chlormetalle wirkt es in hoher Temperatur reduzirend; es wird Chlorbor gebildet und die Metalle scheiden sich regulinisch ab.

Die specifische Wärme des Bors deutet auf ein hohes Molekulargewicht und ist, wie diejenige des Kohlenstoffs (vergl. S. 390), sowohl von der Beschaffenheit als von der Temperatur des Materials abhängig.

Geschichtliches.

Das Bor wurde 1807 gleichzeitig von Davy in England und von Gay-Lussac und Thénard in Frankreich entdeckt. Das krystallisirte wurde erst 1856 von Wöhler und H. Sainte-Claire Deville dargestellt, wie denn diese beiden Chemiker auch die Eigenschaften des Bors näher kennen lehrten. Clemens Winkler hat dann im Jahre 1890 gezeigt, dafs sich das Bor in mehreren Verhältnissen mit Wasserstoff zu vereinigen vermag (zu Verbindungen, welche freilich noch nicht in reinem Zustande isolirt worden sind) und dafs das amorphe Bor immer Borwasserstoff enthält.

Borsesquioxyd, B_2O_3.

Synonyma: Bortrioxyd, Borsäureanhydrid.

Molekulargewicht $B_2O_3 = 69,36$. Prozentische Zusammensetzung: 68,57 Prozent Sauerstoff und 31,43 Prozent Bor.

Das Borsesquioxyd bildet sich beim Verbrennen des Bors in reinem Sauerstoff und wird durch Glühen von Borsäure $B(OH)_3$ dargestellt:

$$2\,B(OH)_3 = B_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Es bildet eine farblose, durchsichtige, sehr harte amorphe Masse (glasige Borsäure), verflüchtigt sich erst in Weifsglühhitze, treibt in der Hitze die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus und löst die meisten Metalloxyde unter Bildung von (häufig schön gefärbten) Gläsern. An der Luft wird das Borsesquioxyd undurchsichtig, weifs, zerfällt zu Pulver, und verwandelt sich unter Wasseraufnahme aus der Luft in Borsäure.

Borsäure, $B(OH)_3$.

Synonyma: Sal sedativum, Acidum boricum (lat.); Sedativsalz (veraltet); normale Borsäure, Orthoborsäure; Acide borique (franz.); Boric acid (engl.); Борная кислота *(bornaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht $H_3BO_3 = 61,50$. Prozentische Zusammensetzung: 77,46 Prozent Sauerstoff, 17,66 Prozent Bor, 4,88 Prozent Wasserstoff.

Vorkommen.

Die freie Borsäure findet sich in den Gasen einiger Vulkane und in mehreren heifsen Quellen, vorzugsweise aber in den der Erde ent-

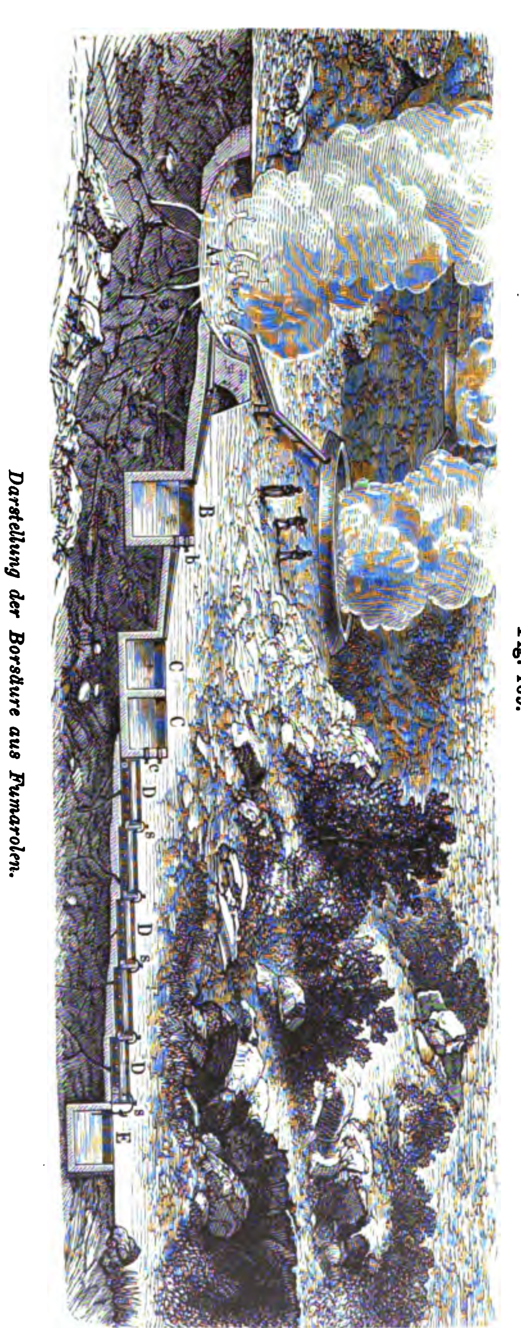


Fig. 169.

Darstellung der Borsäure aus Fumarolen.

strömenden Gasen und Dämpfen in Italien: in den sogenannten *Maremme di Toscana.* Die Gase treten aus Spalten der Erde, namentlich bei *Monte Cerboli*, reichlich aus, besitzen eine sehr hohe Temperatur und führen den Namen *Fumarolen.* Sie enthalten Wasserdampf, Borsäure, Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Die Gegenwart der Borsäure in diesen Dämpfen erklärt sich aus der Eigenschaft der Borsäure, sich mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen. Ähnliche Emanationen hat man in Kalifornien und im Kaukasus entdeckt; auch auf den Liparischen Inseln hat man Borsäurequellen aufgefunden. Das Mineral Sassolin (bei Sasso), auf der Insel Volcano, ist feste Borsäure.

Darstellung.

Darstellung. Im Kleinen gewinnt man die Borsäure durch Vermischen einer siedend heifs gesättigten Lösung borsauren Natriums mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure. Aus dem erkalteten Filtrate scheidet sich die Borsäure in Krystallen aus und wird durch Um-

krystallisiren aus Wasser gereinigt. Auch durch Umkrystallisiren der rohen, käuflichen toscanischen Borsäure aus kochender, verdünnter Schwefelsäure kann man reine gewinnen. Die rohe Borsäure wird fabrikmäfsig in Italien gewonnen, indem man Fumarolendämpfe bei Monte Cerboli in den sogenannten Lagoni mit Wasser in vielfache und möglichst lang andauernde Berührung bringt, wodurch die Borsäure sich in Wasser löst; durch Verdampfen dieses Wassers erhält man die rohe Säure.

Die der Erde entströmenden Borsäuredämpfe gelangen in ausgemauerte flache Becken: Lagoni (*A* auf Figur 169), in welche kaltes Wasser geleitet wird. Ist das Wasser eines solchen Lagone mit Borsäuredampf hinreichend gesättigt, so wird es in ein tiefer liegendes abgelassen, während der erste wieder mit kaltem Wasser gefüllt wird. Zuletzt wird das gesättigte Wasser in die Pfannen *DDD* geleitet und hier bis zur Krystallisation konzentrirt; dies geschieht ebenfalls durch die heifsen Dampfstrahlen der Fumarolen.

Eigenschaften. Die krystallisirte Borsäure stellt weifse, schuppige, schwach perlglänzende, fettig anzufühlende, tafelartige Krystalle dar, die ein specifisches Gewicht von 1,435 bei 15° besitzen und sich bei dieser Temperatur in 25,6 Tln. Wasser auflösen. Eine kalt gesättigte Borsäurelösung enthält daher 3 bis 4 Prozent, eine heifs gesättigte dagegen über 33 Prozent Borsäure. Die Lösung besitzt einen schwach bitterlichen und adstringirenden Geschmack, rötet nur schwach Lackmuspapier, bräunt aber Curcumapapier. Letztere Reaktion, wodurch sie mit Basen verwechselt werden könnte, wenn man ihr Verhalten gegen Lackmus unberücksichtigt läfst, ist aufserordentlich empfindlich und dient dazu, um Spuren von Borsäure zu entdecken (vergl. unten). Auch in Weingeist ist sie löslich. Ihre weingeistige Lösung brennt mit charakteristischer, intensiv grüner Flamme, Borsäure erteilt also der Flamme des Weingeistes eine grüne Färbung. Trotz ihrer Feuerbeständigkeit verdampft sie in ihren wässerigen Lösungen in nicht unerheblicher Menge mit dem Wasserdampfe, in noch reichlicherer Menge in weingeistiger Lösung, weil in letzterem Falle eine flüchtige Borsäureverbindung (Borsäureäther) entsteht.

Die Auflösung der Borsäure rötet Lackmus und bräunt Curcumapapier.

Ihre weingeistige Lösung brennt mit grüner Flamme.

Metaborsäure. Erhitzt man Borsäure anhaltend auf 80 bis 100°, so verliert sie Wasser und geht in die einbasische Metaborsäure BO(OH) über:

$$H_3BO_3 = HBO_2 + H_2O.$$

Metaborsäure schmilzt bei 160° und geht beim stärkeren Erhitzen in noch wasserärmere Verbindungen, beim Glühen schliefslich in Borsesquioxyd über:

$$2\,HBO_2 = B_2O_3 + H_2O.$$

Tetraborsäure. Weder für die dreibasische noch für die einbasische Borsäure sind die normalen Salze mit Sicherheit bekannt. Vielmehr zeigen die meisten borsauren Salze eine anomale Zusammensetzung, und leiten sich von einer Tetraborsäure $H_2B_4O_7$ ab. Diese Säure entsteht, wenn man die dreibasische Borsäure längere Zeit bei einer Temperatur von 140 bis 160° erhält, und zwar indem aus 4 Molekülen derselben 5 Moleküle Wasser austreten:

$$4\,H_3BO_3 - 5\,H_2O = H_2B_4O_7.$$

Borate.

Der Borax, das technisch wichtigste Borat, ist das Natriumsalz der Tetraborsäure. Mit Ausnahme der Alkalisalze sind die borsauren Salze meist schwer löslich, aber leicht schmelzbar zu durchsichtigen glasartigen Massen (vergl. bei Phosphorsäure S. 335 und bei Kieselsäure). Sie befördern die Schmelzung anderer mit ihnen gemengter Körper. Aus diesem Grunde benutzt man Borate als Flufsmittel, um Schmelzungen einzuleiten. In neuerer Zeit hat die Borsäure auch für die Herstellung widerstandsfähiger Glassorten (Gasglühlichtcylinder, Jenaer Geräteglas; vergl. bei Calcium) Bedeutung erlangt; für diesen Zweck werden bereits jährlich etwa 300 Tonnen rohe Borsäure, meist italienischen Ursprungs, verbraucht. Der Preis der Borsäure beträgt im Grofsen 30 bis 33 Pfennig pro Kilogramm; sie wird im Übrigen wegen ihrer fäulniswidrigen Eigenschaften in der medizinischen Praxis sehr vielfach als mildes Antiseptikum verwendet, und zwar meist in 3 prozentiger Lösung. Verwerflich ist dagegen die ebenfalls häufig vorkommende Verwendung der Borsäure zur Konservirung von Nahrungs- und Genufsmitteln, denn die Borsäure ist ein Fremdkörper, dessen Aufnahme in den Organismus in gröfseren Mengen Vergiftungserscheinungen und sogar den Tod zur Folge haben kann. Zur Erkennung dienen die Reaktionen mit Weingeist und mit Curcumapapier. Die letztere stellt man in der Weise an, dafs man die zu untersuchende Flüssigkeit vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis sie eben Lackmuspapier stark rötet. Dann tränkt man mit dieser Lösung Streifen von Curcumapapier und trocknet sie bei mäfsiger Wärme. Durch die Borsäure wird der gelbe Curcumafarbstoff in einen ganz anderen, rotbraunen Körper verwandelt. Die rotbraunen Papierstreifen nehmen beim Eintauchen in verdünnte Natronlauge eine charakteristische schwarzgrünliche Färbung an; beim Eintauchen in verdünnte Salzsäure kehrt die braune Färbung wieder zurück.

Verwendung und Erkennung der Borsäure.

Überborsäure.

Eine **Überborsäure** HBO_3 oder H_3BO_4 ist nur in Form ihrer Salze aus Boraten mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten worden; sie spaltet sehr leicht Sauerstoff ab.

Borstickstoff, BN.

Molekulargewicht BN = 24,79. Prozentische Zusammensetzung: 56,19 Prozent Stickstoff, 43,81 Prozent Bor.

Bildung.

Borstickstoff bildet sich direkt durch Einwirkung von Stickstoff auf amorphes Bor bei hoher Temperatur, durch Einwirkung von Ammoniakgas auf amorphes Bor bei Rotglut (wobei der Wasserstoff des Ammoniaks entweicht) und indem man über erhitztes amorphes Bor einen Strom von getrocknetem Stickoxydgas leitet. Das Bor entzündet sich dabei, verbrennt mit blendendem Lichte, und verwandelt sich in ein Gemenge von Borsäure und Borstickstoff.

Darstellung.

Man stellt den Borstickstoff dar durch Glühen von wasserfreiem Borax mit seinem doppelten Gewichte Salmiak im Platintiegel und Erschöpfung des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Wasser. Bei dieser Operation entsteht aufser Borstickstoff noch Chlornatrium, Wasser und Borsäure. Durch Erhitzen von 25 g geschmolzener und sehr fein zerriebener Borsäure mit 50 g Harnstoff bis zum Glühen, und Auslaugen der Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser erhält man auch Borstickstoff.

Eigenschaften.

Der Borstickstoff bildet ein leichtes, weifses, amorphes Pulver, unschmelzbar, beim Glühen an der Luft sich nicht verändernd, unlöslich

in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Wasserdampf und Kali entwickeln daraus bei 200° Ammoniak, unter gleichzeitiger Bildung von Metaborsäure:

$$BN + 2H_2O = HBO_2 + NH_3.$$

In reinem Zustande phosphorescirt der Borstickstoff beim Glühen an der Luft mit grünlichweißem Lichte. Im Sauerstoffgebläse verbrennt er rasch mit grünlicher Flamme zu Borsäure. Mit Flußsäure verbindet sich der Borstickstoff zu Ammoniumborfluorid:

$$BN + 4HF = NH_4BF_4.$$

Bor mit Phosphor, Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Fluor.

Borphosphor.

Der Phosphor bildet mit Bor eine Verbindung BP, dieser **Borphosphor** läßt sich aber nicht wie der analog zusammengesetzte Borstickstoff durch direkte Vereinigung der beiden Elemente, sondern nur auf Umwegen (aus Borjodid oder Borbromid mit Phosphor oder Phosphorwasserstoff) erhalten.

Schwefelbor.

Mit Schwefel verbindet sich das Bor zu einem dem Borsesquioxyd analog zusammengesetzten **Schwefelbor** B_2S_3, indem es bei hoher Temperatur im Schwefeldampfe direkt mit rotem Lichte verbrennt. Auch durch Glühen von amorphem Bor im Schwefelwasserstoffstrome oder durch Erhitzen von Borsesquioxyd mit Kohle im Schwefelkohlenstoffdampf wird Schwefelbor (Borsulfid, Borsesquisulfid) erhalten. Es bildet seidenglänzende, weiße Kryställchen, die in der Hitze im Schwefelwasserstoffstrome flüchtig sind. Mit Wasser zersetzt sich das Schwefelbor mit großer Heftigkeit:

$$B_2S_3 + 6H_2O = 2B(OH)_3 + 3H_2S.$$

Borchlorid.

Borchlorid BCl_3 bildet sich durch direkte Vereinigung der Elemente, durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf amorphes Bor und durch Einwirkung von Chlor auf ein glühendes Gemenge von Borsesquioxyd mit Kohle. Man stellt es dar durch Überleiten von trockenem Chlorgas über das nach Seite 375 durch Glühen von Borax mit Magnesium erhaltene borhaltige Rohprodukt, welches bereits bei mäßiger Wärme mit dem Chlor reagirt:

$$2B + 3Cl_2 = 2BCl_3.$$

Das Bortrichlorid wird in einer Kältemischung verdichtet; es siedet bereits bei + 18° und hat bei + 17° ein specifisches Gewicht von 1,35. Entsprechend seinem Molekulargewicht BCl_3 = 116,36 enthält es neben 90,66 Prozent Chlor nur 9,34 Prozent Bor; seine Dampfdichte beträgt 4,033 (berechnet 4,030). Das Borchlorid besitzt große Neigung, mit anderen Chloriden krystallisirte Doppelverbindungen zu bilden. Die Verbindung mit Nitrosylchlorid schmilzt bei 24°, diejenige mit Phosphoroxychlorid bei 73°.

Das **Borbromid** BBr_3 siedet bei 91°, das **Borjodid** BJ_3 ist fest und bildet große hygroskopische Krystalle.

Borfluorid.

Eine besondere Neigung besitzt das Bor zur Vereinigung mit Fluor. Das **Fluorbor** oder **Borfluorid** BF_3 bildet sich beim Erhitzen von Borsesquioxyd mit Flußspat auf hohe Temperatur und ist noch leichter zu erhalten, wenn man das Borsesquioxyd oder noch einfacher geschmolzenen Borax mit Flußspat und Schwefelsäure erwärmt. Borfluorid ist ein farbloses Gas, welches sich bei — 110° erst unter starkem Drucke verdichtet, stechend riecht und an der Luft stark raucht, indem es durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird. Mit Flußsäure vereinigt es sich zu einer sehr starken

Borfluorwasserstoffsäure.

Säure, der Borfluorwasserstoffsäure HBF_4, welche durch eine Reihe charakteristischer, schwer löslicher Salze ausgezeichnet ist. Die Neigung des Bors, unter Bindung von vier Atomen Fluor diese einbasische Säure zu bilden, ist so stark, dafs beim Vermischen von sauren Alkalifluoriden mit den ebenfalls sauer reagirenden Borsäurelösungen eine alkalische Reaktion erhalten wird.

Kohlenstoff.

Synonyma: Carboneum (lat.); Carbone (franz.); Carbon (engl.); Углеродъ *(uglerot, russ.). — Diamant: Adamas (lat.); Diamond (engl.);* Алмазъ *(almas, russ.). — Graphit: Plumbago (lat.); Blacklead (engl.). — Kohle: Carbo (lat.); Houille (franz.); Charcoal (engl.);* Уголь *(ugolj, russ.).*

Zeichen C; man unterscheidet mitunter Diamant, Graphit und amorphe Kohle als αC, βC und γC. Atomgewicht C = 11,92. Specifisches Gewicht des Diamants 3,50 bis 3,55. Vierwertig.

Vorkommen: Diamant.

Der Kohlenstoff ist ein in der Natur sehr verbreitetes Element. In reinem Zustande als Diamant findet er sich relativ selten, und zwar vorzugsweise in Brasilien (Provinz *Minas-Geraës*), in Ostindien, auf Borneo und im südlichen Afrika (am Kap). Er kommt teils eingewachsen im Konglomerat, im Itacolumit (einem quarzreichen Glimmerschiefer) und im Xanthophyllit (Ural) vor, teils lose im Alluvium, welches von der Zerstörung älterer Gebirgsmassen herstammt, und im Sande der Flüsse; der dunkle, wenig durchsichtige Diamant, der zu technischen Zwecken sehr begehrt ist, heifst Carbonado. Der

Graphit.

Graphit findet sich unter dem Namen Wasserblei oder Reifsblei in abgerundeten Massen, in Gängen des Ur- und Übergangsgebirges, namentlich im Granit, Gneifs und Urkalk. Die wichtigeren Fundorte des Graphits sind Borrowdale in Schottland, Keswick in England (Cumberland), das südliche Sibirien, Insel Ceylon, Passau, Marbach, Montabaur und Yps.

Gebundener Kohlenstoff.

Im gebundenen Zustande findet sich der Kohlenstoff als Bestandteil aller sogenannten organischen, den Pflanzen- und Tierorganismus bildenden Verbindungen, ist also ebenso allgemein verbreitet, wie das Pflanzen- und Tierreich selbst. Ein Mensch von 70 kg Gewicht enthält nach Pettenkofer im Durchschnitt 12 kg Kohlenstoff (neben 44 kg Sauerstoff, 6 kg Wasserstoff und kleineren Mengen Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Fluor; ferner Calcium, Kalium, Natrium, Magnesium, Eisen).

Fossile Kohle.

Die fossilen Kohlen bilden eine eigene geognostische Formation der geschichteten Gesteine. Dieselbe ist über alle Teile der Erde, selbst über die kältesten Erdstriche verbreitet; mächtig tritt sie beispielsweise in China, in England, am Rhein, an der Ruhr, in Sachsen, Böhmen und Schlesien auf.

Kohle bildet sich ganz allgemein bei der Zersetzung organischer Substanzen, namentlich unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel (Verkohlung). Braunkohle, Steinkohle und Anthracit sind Mineralien, die aus einem dem Verkohlungsprozesse in seiner Wirkung ähnlichen, aber zu seiner Vollendung Jahrtausende erfordernden Verwesungsprozesse organischer Körper entstanden sind. Die so gebildeten Kohlenlager können sich noch an primärer Lagerstätte befinden (Anthracit, Steinkohle); sie können aber auch fortgeschwemmt und an anderer Stelle schichtenförmig abgelagert sein, wie dies bei der Braunkohle der Fall zu sein pflegt. Der Kohlenstoffgehalt der fossilen Kohlen geht ihrem Alter parallel. Er beträgt bei der Braunkohle zwischen 60 bis 70, bei der Steinkohle zwischen 76 bis 90 und bei dem Anthracit 94 bis 98 Prozent.

Bildung: Kohle.

Amorpher Kohlenstoff entsteht beim Glühen organischer Substanzen (Holz, Knochen, Fleisch und Blut) unter Luftabschlufs (Holzkohle, Knochenkohle, Tierkohle), sowie bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen und ähnlichen kohlenstoffreichen Körpern (Kienrufs, Lampenrufs), auch bei der Verbrennung organischer Substanzen im Chlorgase (Seite 273 und 278).

Bei sehr hoher Temperatur scheidet sich der Kohlenstoff nicht amorph, sondern hexagonal krystallisirt als Graphit aus. So bildet sich z. B. Graphit beim Schmelzen des Eisens mit Kohle im Hochofenbetriebe (Hochofengraphit), wo er sich beim langsamen Erstarren des Gufseisens, zum Teil in grofsen Krystallen ausscheidet.

Graphit.

Diamant bildet sich, wenn sich Kohlenstoff unter sehr starkem Drucke bei mässiger Temperatur aus gasförmigen oder aus glühflüssigen Lösungen (geschmolzenes Eisen oder Silber) abscheidet.

Diamant.

Die gewöhnliche amorphe Kohle ist ein sehr unreiner Kohlenstoff; reinen amorphen Kohlenstoff erhält man am bequemsten durch Glühen von krystallisirtem Rohrzucker unter Luftabschlufs oder durch Ausglühen von Lampenrufs im Wasserstoffstrome, wobei die dem Lampenrufs anhaftenden unverbrannten Kohlenwasserstoffe sich verflüchtigen oder zersetzen. Graphit wird in reinem Zustande gebildet, wenn Acetylen oder acetylenhaltige Gase glühende Röhren durchstreichen:

Reindarstellung.

$$2\,C_2H_2 = 3\,C + CH_4,$$

sowie als Destillationsrückstand bei der Rektifikation hochsiedender Kohlenwasserstoffe aus eisernen Retorten mit direkter Feuerung. Man gewinnt daher reinen Graphit als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation (Retortengraphit) und bei der Paraffin- und Solarölfabrikation. Diamant wird bis jetzt nicht künstlich dargestellt, da die Schwierigkeiten der Fabrikation zu erhebliche sind.

Die Fähigkeit, in verschiedenen allotropen Modifikationen aufzutreten, ist zwar den meisten Metalloiden eigen (vergl. z. B. S. 236 und 327), aber bei keinem anderen Elemente sind die physikalischen Unterschiede so grofs, wie bei den verschiedenen Formen des Kohlenstoffs, der als Graphit oder als amorphe Kohle einen der weichsten, als Diamant den härtesten von allen Körpern darstellt.

Eigenschaften des Kohlenstoffs.

Gleichwohl haben diese Körper auch gemeinsame Eigenschaften: Alle drei Modifikationen sind vollkommen geruch- und geschmacklos, bei keiner Temperatur schmelzbar, wohl aber bei der Temperatur des elektrischen Ofens zu verflüchtigen. In allen gewöhn-

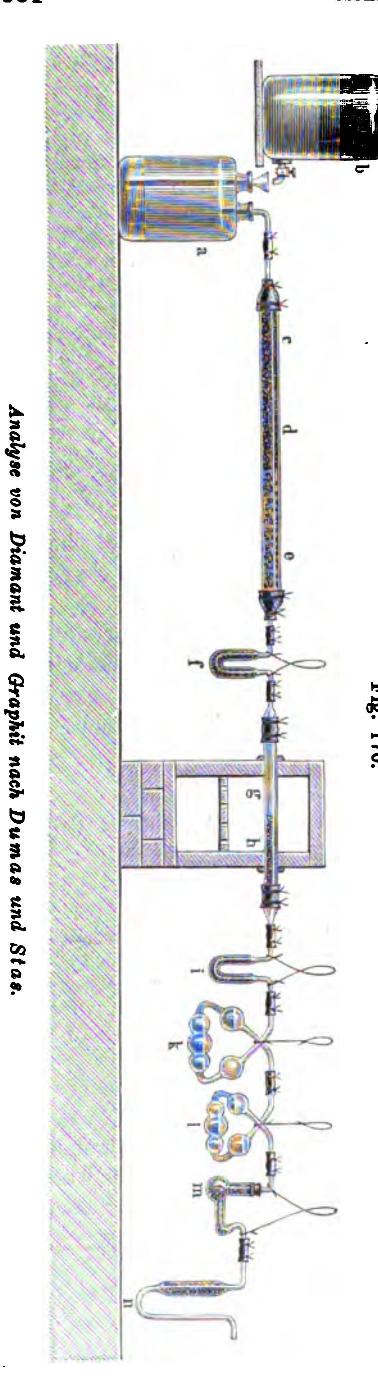


Fig. 170.

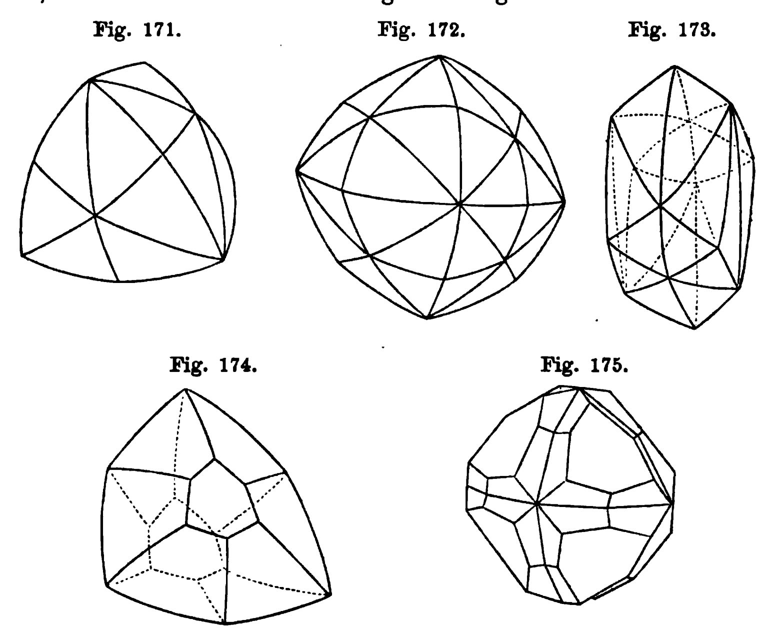
Analyse von Diamant und Graphit nach Dumas und Stas.

lichen Lösungsmitteln sind sie ganz unlöslich und bei Abschlufs der Luft in hohem Grade feuerbeständig. Bei Luftzutritt stark erhitzt, verbrennen sie dagegen zu Kohlendioxyd. Graphit und Diamant sind freilich viel weniger reaktionsfähig als die verschiedenen Arten organischer Kohle; sie verbrennen nur beim Glühen in reinem Sauerstoffgase (Fig. 170). Auch die Wärmeleitungsfähigkeit zeigt bei den verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs graduelle Unterschiede, indem die organische Kohle der bei weitem schlechteste Wärmeleiter ist. Die schlechte Wärmeleitung der Holzkohle ist der Grund, warum man ein Stück Kohle, welches an einem Ende bis zum lebhaftesten Glühen erhitzt ist, am anderen Ende in der Hand halten kann, ohne irgend eine merkliche Wärmeempfindung zu verspüren.

Diamant.

Der Diamant bildet meist farblose und durchsichtige, wohl ausgebildete Krystalle, deren Grundform ein reguläres Oktaëder ist. Die gewöhnlichste Form ist aber eine abgeleitete, nämlich ein Triakisoktaëder. Die Krystalle des Diamants (Fig. 171 bis 175) sind vollkommen spaltbar in der Richtung der Kernflächen, besitzen einen sehr lebhaften Glanz und ein ungemein hohes Lichtbrechungsvermögen, daher das dem Diamant bekanntlich zukommende ausgezeichnete Farbenspiel. Der Diamant kommt zuweilen auch in gefärbten Krystallen vor, deren Farbe vom Gelben bis ins Dunkelbraune

ziehen kann. Auch blaue, grüne und rosenrote Diamanten werden, obgleich sehr selten, gefunden. Diese verschiedenen Färbungen scheinen von sehr geringen Mengen färbender Verunreinigungen herzurühren; pulverisirter Diamant (Demantbord) sieht dunkelgrau, in sehr feinem Zustande beinahe schwarz aus. Eine Eigentümlichkeit der Diamantkrystalle ist es ferner, dafs die Flächen derselben nicht eben, sondern meist etwas konvex sind, wodurch natürlich die Kanten gleichfalls gekrümmt erscheinen. Die



Natürliche Diamantkrystalle.

Diamanten, so wie sie in der Natur gefunden werden, sind meist rauh und wenig ansehnlich, und es kommt ihr charakteristischer Glanz und ihr „Wasser", d. h. ihr Farbenspiel, gewöhnlich erst nach der Operation des Schleifens zur vollen Anschauung. Der Diamant ist nächst dem krystallisirten Bor von allen Körpern der härteste (daher der Name Adamas oder der Unbezwingliche) und ritzt daher mit Ausnahme des Bors alle übrigen, so namentlich auch die Silikate, z. B. Glas; aus diesem Grunde wird er zum Schneiden des Glases benutzt. Bor dagegen greift beim Reiben den Diamant selbst an. Da der Diamant in der Härte von keinem anderen Körper (mit Ausnahme vielleicht des Bors und des Siliciumcarbids) übertroffen wird, so wird er am besten durch sein eigenes Pulver: den Demantbord, geschliffen. Er ist Nichtleiter der Elektricität und wird beim Reiben elektrisch. Beim Erhitzen auf sehr hohe Temperatur unter Abschlufs der Luft verwandelt er sich etwa beim Schmelzpunkt des Stabeisens in Graphit, ebenso im elektrischen Flammen-

Der Diamant ist nächst dem Bor der härteste aller Körper.

bogen. Im Sauerstoffgase verbrennt der Diamant mit grofsem Glanze zu Kohlendioxyd (S. 452).

Graphit.

Der Graphit krystallisirt in Tafeln und Blättchen, welche dem hexagonalen Systeme angehören, oder er bildet derbe, blätterig schuppige Massen, bisweilen von faseriger Textur. Er besitzt eine grauschwarze Farbe, metallischen Glanz, ist vollkommen undurchsichtig, färbt grau ab (daher seine Anwendung zu Bleistiften), und ist sehr weich. Sein specifisches Gewicht beträgt nur 1,8 bis 2,3; der leichteste und reinste Graphit ist also nur etwa halb so schwer als Diamant (S. 382). Der Graphit leitet den elektrischen Strom ziemlich gut (Leitvermögen des reinen Ceylongraphits 0,07, dasjenige unreinen Graphits nicht selten 20 mal geringer). Auch das Wärmeleitungsvermögen, welches stets dem elektrischen Leitvermögen annähernd proportional ist, ist beim Graphit erheblich gröfser als beim Diamant. Die genannten Daten beziehen sich übrigens auf Graphitsorten, welche noch sehr unrein sind; alle natürlich vorkommenden Graphite enthalten Asche, welche 5 bis 15 Proz. und noch mehr ausmacht und Kieselsäure, Thonerde, Eisen, Kalk und Magnesia enthält.

Chemisches Verhalten des Graphits.

Luzi hat gefunden, dafs der natürliche Graphit in zwei wesentlich verschiedenen Modifikationen vorkommt. Befeuchtet man nämlich z. B. den Graphit von Ticonderoga (Staat New-York) mit rauchender Salpetersäure und erhitzt auf dem Platinblech zur Rotglut, so bläht sich der Graphit mächtig auf und bildet grofse wurmartige Gebilde, während andere Graphitsorten, z. B. der Graphit von Sibirien, einer zweiten Gruppe angehören, die diese Aufblähungsreaktion nicht liefert. Bei der Oxydation geht der Graphit, und zwar am leichtesten der sehr fein verteilte Graphit, welcher beim Glühen der Gruppe I natürlicher Graphite nach Befeuchten mit Salpetersäure in Form wurmartig aufgeblähter Massen hinterbleibt, in Graphitsäure über, welche gelbe glänzende Kryställchen bildet, die etwa 56 Prozent Kohlenstoff, 42 Prozent Sauerstoff und 1,8 Prozent Wasserstoff enthalten.

Darstellung der Graphitsäure.

Fein verteilter Graphit, z. B. durch Glühen von mit rauchender Salpetersäure befeuchtetem Ceylongraphit hergestellt, wird nach Luzi mit dem dreifachen Gewicht chlorsauren Kaliums gemengt und unter Abkühlung vorsichtig mit ganz konzentrirter rauchender Salpetersäure versetzt. Die Mischung wird dann noch einen Tag lang auf dem Wasserbade bei etwa 80° erhalten. Dann versetzt man mit Wasser, wäscht aus, trocknet und wiederholt die Einwirkung des Chlorats und der Salpetersäure, bis aller Graphit in gelbe Graphitsäure umgewandelt ist, was sehr viel rascher von statten geht, wenn man die Oxydation durch die Einwirkung des Sonnenlichtes unterstützt (vergl. auch Staudenmaier, Ber. 1899, **32**, 1394).

Die Graphitsäure geht bei weiterer Oxydation in Mellithsäure $C_6(COOH)_6$ über.

Organische Kohle.

Alle sogenannten organischen Stoffe, d. h. die den Pflanzen- und Tierorganismus vorzugsweise zusammensetzenden Materien, enthalten Kohlenstoff. Werden derartige organische Stoffe stark erhitzt, so

werden sie zerstört, indem ihre Elemente mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft und unter sich mannigfache flüchtige Verbindungen eingehen, die bei der angewandten Hitze entweichen. Bei ungehindertem Zutritte der Luft wird auch der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd oxydirt und entweicht als solches; bei unvollständigem Zutritte der Luft aber bleibt seiner Schwerverbrennlichkeit wegen der gröfste Teil des Kohlenstoffs als Kohle zurück. Diese Kohle ist ein Gemenge von Kohlenstoff mit gewissen Kohlenwasserstoffverbindungen und den anorganischen Verbindungen, die die Asche organischer Körper bilden.

Künstlich dargestellter reiner Kohlenstoff.

Der von diesen Verunreinigungen befreite oder aus aschenfreien organischen Körpern (z. B. aus Zucker, Teer, Fetten und Ölen) künstlich dargestellte Kohlenstoff ist entweder ein mattes, schwarzes Pulver (Rufs), oder er bildet schwarze bis graue, mehr oder weniger glänzende, compakte oder poröse Massen, welche vollkommen amorph und undurchsichtig sind und ein sehr verschiedenes Volumgewicht besitzen.

Verschiedene Arten der organischen Kohle.

Die gewöhnlicheren Arten der organischen Kohle, wie sie durch Glühen organischer Stoffe gebildet werden, sind: die Holzkohle, die Tierkohle (Beinschwarz), die Torfkohle und der Koks.

Holzkohle.

Das äufsere Ansehen dieser verschiedenen Kohlearten ist sehr verschieden und im wesentlichen von dem Aggregatzustande und der Struktur der Stoffe abhängig, woraus sie entstanden. So zeigt die gewöhnliche Holzkohle noch genau die Struktur des Holzes, und es lassen sich darin die Jahresringe, der faserige Bau des Holzes noch unterscheiden. Die gewöhnliche Holzkohle enthält aufser Kohlenstoff etwa 1 Prozent Wasserstoff und zwischen 1 bis 4 Prozent Asche. Sie wird im Grofsen durch die Verkohlung des Holzes, die Torfkohle in ähnlicher Weise aus dem Torf, gewonnen.

Tierkohle.

Die Tierkohle wird durch Glühen von Knochen (Beinschwarz), Blut oder andern tierischen Substanzen unter Luftabschlufs erhalten. Sie zeigt meist ein geschmolzenes Ansehen, ist glänzend und schwerer verbrennlich als Holzkohle. Beinschwarz ist ein Gemenge von Kohlenstoff und Knochenerde (Calciumphosphat); alle Tierkohle enthält aufserdem noch Stickstoff in sehr fester Bindung.

Verhalten der Pflanzen- und Tierkohle gegen Gase,

Der Tierkohle und auch der Holzkohle kommen vermöge ihrer porösen Beschaffenheit einige Eigenschaften zu, welche wir bei den übrigen Modifikationen des Kohlenstoffs vermissen. So zeigt solche Kohle ein bemerkenswertes Absorptionsvermögen für Gase: ein Volumen davon vermag 35 bis 90 Volumina Gas zu verschlucken. In ähnlicher Weise und meist wohl gerade infolge ihrer gasabsorbirenden Eigenschaft, absorbirt sie Riechstoffe und Wasserdampf und dabei tritt eine so bedeutende Temperaturerhöhung auf, dafs gröfsere Massen fein verteilten Kohlenpulvers sich von selbst entzünden können.

gegen Riech- und Fäulnisstoffe,

Nicht allein Gase und Riechstoffe absorbirt die Kohle, sondern sie wirkt auch fäulniswidrig in einer bisher noch nicht genügend erklärten Weise; hierauf beruht ihre Anwendung als Konservirungsmittel für Fleisch, sowie zur Reinigung des Wassers (Kohlefilter). Auf Seereisen nehmen die Schiffer das Trinkwasser gerne in Holztonnen mit, welche inwendig verkohlt sind; früher wurden auch, vor der Entwickelung der modernen Antisepsis, Kohlenkissen als Heilmittel bei fauligen Wunden und Geschwüren angewandt.

Die poröse Kohle zeigt ferner die Eigenschaft, aus Lösungen verschiedener Stoffe diese ihren Lösungsmitteln mehr oder weniger vollständig zu entziehen und auf sich zu fixiren. Zu diesen Stoffen gehören namentlich

gegen Farbstoffe, Bitterstoffe und andere organische Materien, sowie gegen Metalloxyde.

Farbstoffe, Alkaloide, Bitterstoffe, Metalloxyde und -chloride (Oechsner de Coninck). Ihrer Eigenschaft halber, gefärbten Auflösungen die Farbstoffe zu entziehen, wird die Tierkohle, welcher diese Eigenschaft in höherem Grade zukommt als der Holzkohle, als Entfärbungsmittel, im Grofsen vorzugsweise bei der Zuckerraffination, angewendet. Von der Eigenschaft der Kohle, gewisse Stoffe ihren Lösungen zu entziehen, macht man ferner Anwendung zum sogenannten Entfuseln des Weingeistes, bei dem chemischen Nachweise des in Lösungen enthaltenen Strychnins u. dgl. m.

So vorzügliche Dienste eine poröse Kohle zum Entfärben und Desodoriren auch im Laboratorium leistet, so sind doch mit ihrer technischen Anwendung beträchtliche Materialverluste verbunden. Man ist daher sowohl bei der Spiritus- als bei der Zuckerraffination gegenwärtig auf das eifrigste bestrebt, die Kohlereinigung für den Grofsbetrieb entbehrlich zu machen. In der Spiritusindustrie ist dies bereits gelungen und hat zu einer Verbesserung des Rendements geführt. Um so wichtiger erscheint es nun, den zu Trinkzwecken bestimmten raffinirten Weingeist vor dem Gebrauche noch energisch in verdünntem Zustande (30 bis 50 Prozent) zu kohlen. In Rufsland geschieht dies allgemein, aber in Deutschland leider noch nicht, obwohl es das einzige bekannte Mittel zur absoluten Entfuselung darstellt.

Koks.

Die fossilen Kohlen haben die Eigenschaft, beim Glühen unter Luftabschlufs viel brennbares Gas zu entwickeln (Leuchtgas); der dabei zurückbleibende Koks giebt als ein feuerbeständiger Körper einen höheren pyrometrischen Effekt bei der Verbrennung und ist daher für den Hochofenbetrieb unentbehrlich geworden, seitdem die Holzkohle für diese Betriebe längst nicht mehr ausreicht. Anfangs nur als Nebenprodukt der Leuchtgasbereitung gewonnen, wird daher namentlich Steinkohlenkoks gegenwärtig in grofsen Kokereien durch Erhitzen der Kohlen unter Luftabschlufs als Hauptprodukt dargestellt. Entsprechend seiner hohen Bildungstemperatur zeigt der Koks ein gesintertes Gefüge und ist ein ziemlich guter Wärme- und Elektricitätsleiter, ähnlich dem Graphit.

Rufs.

Russ (Kienrufs, Lampenrufs) ist mehr oder weniger reiner Kohlenstoff, wie er aus Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff (sogenannten Kohlenwasserstoffen) abgeschieden wird, wenn man ihnen den Wasserstoff entzieht. Hierbei scheidet sich der Kohlenstoff in Gestalt von zarten Flocken, welche eben der Rufs sind, ab. Die gewöhnlichste Methode, derartigen Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff zu entziehen, besteht in einer Verbrennung bei gehindertem Luftzutritt und möglichst niederer Temperatur, wobei vorzugsweise der Wasserstoff, als der leichter verbrennliche Anteil, verbrennt, der Kohlenstoff aber abgeschieden wird. Die chinesische Tusche enthält als Hauptbestandteil einen sehr feinen Lampenrufs. Acetylenschwarz ist eine sehr zarte Form amorpher Kohle, hergestellt durch Zersetzung komprimirten Acetylengases unter Luftabschlufs (S. 414).

Die Kohle gehört zu den unveränderlichsten Substanzen, die wir kennen. Sie kann z. B. Jahrhunderte im Erdboden verweilen, ohne sich bemerklich zu verändern. Aus diesem Grunde pflegt man Pfähle, welche in die Erde gerammt werden sollen, an dem Ende, welches in die Erde kommt, oberflächlich zu verkohlen.

Die organische Kohle ist in höhe-

Wenn Kohle mit Metalloxyden gemengt einer starken Hitze ausgesetzt wird, so werden die Oxyde zu Metallen reduzirt, während

gleichzeitig Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd gebildet wird. Auch auf die Oxyde nichtmetallischer Elemente wirkt der Kohlenstoff bei höherer Temperatur reduzirend; so wird die Schwefelsäure z. B. beim Erhitzen mit Kohle zu Schwefeldioxyd und bei höherer Temperatur zu Schwefel, die Phosphorsäure zu Phosphor reduzirt.

rer Temperatur ein kräftiges Reduktionsmittel.

Verwendungen des Kohlenstoffs.

Je nach den verschiedenen Eigenschaften, welche der Kohlenstoff in seinen drei allotropen Formen besitzt, ist auch seine Verwendung eine wesentlich verschiedene. Der Diamant dient in erster Linie in geschliffenem Zustande als Schmuckstein. Man spaltet den Rohdiamant mittels eines Stahlmeifsels in den nach den krystallographischen Gesetzen vorhandenen Spaltbarkeitsrichtungen des Krystalles und schleift ihn dann mit Diamantpulver und Olivenöl auf einer Stahlscheibe als „Brillant" oder als „Rosette" (flache Pyramiden mit 24 dreiseitigen Facetten). Der Preis der Brillanten ist wesentlich von der Gröfse abhängig; die kleinen Rosetten, welche beim Schneiden der Brillanten als minderwertige Spaltstücke abfallen, werden, wenn sie 0,2 mg wiegen, etwa mit 40 Pfennig bezahlt. Wegen seiner hervorragenden Härte findet aber der Diamant auch eine vielseitige technische Verwendung. Die Bohrkronen der Bohrmaschinen für Bergwerke und Tunnelbauten werden, falls sie hartes Gestein durchschneiden müssen, mit spitzen Spaltstücken von Diamanten besetzt, wobei man natürlich der Wohlfeilheit halber unreine Steine (Carbonado) bevorzugt. Auch zum Glasritzen (Schreibdiamanten) und Glasschneiden, sowie als Zapfenlager für Uhren und andere Präzisionsinstrumente dienen kleine Diamanten. Diamantstaub findet zum Schleifen von Edelsteinen Verwendung. Graphit dient zur Herstellung von Bleistiften (daher der vom griechischen γράφω, ich schreibe, abgeleitete Name); ferner macht man von der Unschmelzbarkeit des Graphits Gebrauch, indem man unter Zusatz von etwas feuerfestem Thon daraus Schmelztiegel und andere feuerfeste Geräte herstellt, welche namentlich seit der Einführung des elektrischen Ofens, dessen Hitzegraden nur wenige Gefäfsmaterialien widerstehen, eine grofse Bedeutung erlangt haben. Endlich benutzt man die Leitfähigkeit des Graphits in der Galvanoplastik, sowie für elektrisches Licht und für den elektrischen Ofen. Für letztere Zwecke genügt aber vollständig eine harte, glänzende, aschenfreie, graphitartige Kohle, die gepulvert und dann mit Hülfe eines Bindemittels zu Kohlenstäben geformt wird. Als Heizmaterial, in Mischung mit Sauerstoff, findet Graphitstaub eine beschränkte Anwendung zur Erzeugung hoher Temperaturen.

Bearbeitung der Diamanten.

Anwendungen des Graphits.

Technische Bedeutung der Kohle.

Die Kohle dient als das vornehmlichste Heizmaterial und Reduktionsmaterial bei allen hüttenmännischen Prozessen, ferner als Ausgangsmaterial für die Darstellung zahlreicher Kohlenstoffverbindungen. Die in den Flözen der Steinkohlen- und Braunkohlenformation aufgespeicherte fossile Kohle ist die wichtigste Quelle für chemische und elektrische Energie, welche wir besitzen, und bildet somit die Grundlage für die Entwickelung unserer gesamten Industrie. Das Vor-

handensein von Kohlen ist daher eine der wesentlichsten Bedingungen für die Entwickelung der Technik; erst ganz neuerdings ist es in etwas gröfserem Umfange gelungen, sich an einzelnen Stellen von dem Kohlenbedarf unabhängiger zu machen, indem man, namentlich mit Hülfe elektrischer Übertragung, gröfsere Wasserkräfte als Energiequelle für die Industrie und für das Verkehrswesen erschlossen hat.

Thermochemische Konstanten des Kohlenstoffs.

Die Wärme, welche beim vollständigen Verbrennen von 1 kg Kohle entsteht, reicht aus, um etwa 100 kg Eis zu schmelzen oder um 80 Liter eiskaltes Wasser zum Sieden zu erhitzen; die Verbrennungswärme von 1 g Kohlenstoff beträgt nämlich 8080 kleine Kalorien, d. h. sie reicht aus, um 8080 g Wasser von 0^0 auf 1^0 zu erwärmen. Bei allen Brennmaterialien ist die Verbrennungswärme (S. 437) die wichtigste Konstante; sie nähert sich im allgemeinen um so mehr dem genannten hohen Werte, je höher der Kohlenstoffgehalt des betreffenden Brennmaterials ist. Für reinen Kohlenstoff ist die Verbrennungswärme immer dieselbe; nur beim krystallisirten Kohlenstoff (Graphit oder Diamant) um einige 30 Calorien geringer, als beim amorphen Kohlenstoff. Von den äufseren Bedingungen wesentlich abhängig ist dagegen die Verbrennungstemperatur, welche im reinen Sauerstoffgase sehr hohe Werte erreicht, in freier Luft aber kaum 1700^0 beträgt.

Specifische Wärme des Kohlenstoffs.

Die specifische Wärme aller drei Formen des Kohlenstoffs ist eine sehr geringe, was auf ein hohes Molekulargewicht hindeutet. Für ein solches sprechen auch die Ergebnisse der Oxydation des Graphits und der amorphen Kohle, welche zu hochmolekularen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff führen. Einen bestimmten Schlufs über die Molekulargröfse kann man aber aus der specifischen Wärme selbst bei dem Diamanten, welcher bei seiner eminenten Krystallisationsfähigkeit zweifellos als ein ganz einheitlicher Körper angesehen werden mufs, nicht ziehen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Zunahme der specifischen Wärme des Diamanten mit steigender Temperatur.

Temperatur	Specifische Wärme	Temperatur	Specifische Wärme
— 50,5	0,064	+ 140,0	0,222
— 10,6	0,096	+ 206,1	0,273
+ 10,7	0,113	+ 247,0	0,303
+ 33,4	0,132	+ 606,7	0,441
+ 58,3	0,153	+ 806,5	0,449
+ 85,5	0,177	+ 985,0	0,459

Die specifische Wärme des Diamanten nimmt also mit der Temperatur zu, und zwar so bedeutend, wie bei keiner andern Substanz; die Werte bei 0^0, bei 100^0 und bei 200^0 verhalten sich nahezu wie

1 : 2 : 3. Wahrscheinlich besitzt also der Diamant ein hohes Molekulargewicht, aber die Atome sind im Molekül des Diamanten lange nicht so fest gebunden, wie z. B. die beiden Atome in den Molekülen der Hauptgase Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff. Sie bewegen sich vielmehr in hoher Temperatur nahezu ebenso frei, wie dies die Atome der Metalle bereits bei niederer Temperatur thun. Der Graphit, der sich im Aussehen und in der Leitfähigkeit etwas den Metallen nähert, besitzt auch bereits bei niederer Temperatur eine erheblich höhere specifische Wärme als der Diamant (etwa 0,2).

Geschichtliches.

Schon im Altertume scheint die aufserordentlich geringe specifische Wärme des Diamanten bemerkt worden zu sein; wenigstens berichtet Plinius (freilich in schiefer Auffassung der thatsächlichen Verhältnisse), dafs sich der Diamant überhaupt nicht erhitzen lasse. 1694 wies die Florentiner Akademie *Della Crusca*, etwa gleichzeitig auch Avarami und Targioni in Toscana nach, dafs der Diamant in dem Brennpunkte einer grofsen Linse vollständig verschwindet, indem er unter der Wirkung der konzentrirten Sonnenstrahlen verbrennt. Baumé, Brisson, Cadet, Lavoisier und Macquer stellten 1773 durch gemeinschaftliche Versuche fest, dafs bei der Verbrennung des Diamanten Kohlendioxyd entsteht, und Tennant (1796) fand, dafs der Diamant ebenso viel Kohlensäure liefert, wie das gleiche Gewicht Kohle. Von dem ebenfalls bereits im Altertume bekannten Graphit, der schon im 16. Jahrhundert zu Bleistiften verarbeitet wurde, zeigte Scheele 1779, dafs er „eine Art mineralischer Kohle" sei, da er beim Erhitzen mit Salpetersäure schliefslich in Kohlensäure übergeht.

Die Fabrikation der Holzkohle in Meilern ist sehr alten Datums, aber erst mit der Entwickelung der Leuchtgasindustrie seit Anfang dieses Jahrhunderts gewinnt man Steinkohlenkoks und Holzkohle, auch Torfkohle in Retorten. Der Braunkohlenkoks (Schweelkoks, Grudekoks) ist im wesentlichen nur Nebenprodukt der Paraffinerzeugung. Der Steinkohlenkoks dagegen wird in neuerer Zeit in immer steigendem Mafse in eigenen Koksöfen als Hauptprodukt gewonnen; die deutsche Produktion (namentlich im Ruhrgebiet, im Saarbezirk und in Oberschlesien) beträgt gegen 10 Millionen Tonnen.

Statistisches.

Diamant findet sich nur in verhältnismäfsig sehr geringen Mengen vor; zuerst kam er von Ostindien nach Europa, aber die reichsten indischen Gruben (Purteal) sind jetzt erschöpft. 1727 wurden die Diamantfelder von Minas Geraës in Brasilien eröffnet, welche im ganzen über 2000 kg Diamanten ergeben haben. Die einzelnen Krystalle oder Krystallfragmente sind meist aufserordentlich klein; nur in seltenen Ausnahmefällen sind Diamanten gefunden worden, welche 20 bis 50 g, ja selbst bis gegen 100 g wogen. Durch das Zuschneiden wird das Gewicht solcher grofsen Diamanten meist sehr erheblich reduzirt. Künstliche Diamanten stellten zuerst Hannay und Hogarth im Jahre 1880 her, eine Fabrikation von künstlichen Diamanten findet auch seit den weiteren Arbeiten von Moissan über die Krystallisation des Kohlenstoffs noch nicht statt, obwohl die aufserordentliche Preissteigerung der Diamanten während des südafrikanischen Krieges 1899 bis 1900 wohl dazu ermutigen könnte.

Die Graphitindustrie hat seit 1827 durch die Erschliefsung des Ceylongraphits, seit 1847 durch die Entdeckung der reichen ostsibirischen Graphitlager im Felsengebirge Batugol (westlich von Irkutsk) einen erheblichen Aufschwung genommen.

Die Steinkohlenproduktion der ganzen Erde belief sich im Jahre 1898 auf 600 Millionen Tonnen, woran allein England mit 220 Millionen Tonnen

beteiligt war. In Schlesien wurden im Jahre 1799 nur 788000 Tonnen Kohle gefördert, im Jahre 1899 dagegen allein im oberschlesischen Reviere gegen 21 Millionen Tonnen.

Kohle als Sprengstoff.

Die Verbrennung des Kohlenstoffs erfolgt explosionsartig, wenn fein verteilter Kohle der nötige Sauerstoff in genügender Menge dargeboten wird (Kohlenstaubexplosionen). Im Kohlenbergwerke Penzberg (Bayern), sowie im Simplontunnel, sprengt man bereits mit Holzkohlenpulver, welches mit Watte zu einer Patrone geformt, kurz vor dem Gebrauche mit aus flüssiger Luft (S. 227) gewonnenem flüssigen Sauerstoff getränkt und durch Knallquecksilber zur Explosion gebracht wird.

Kohlendioxyd, CO_2.

Synonyma: Spiritus letalis (Plinius), Gas sylvestre, Spiritus mineralis, Acidum carbonicum (lat.); fixe Luft; Luftsäure, Kohlensäure, Kohlensäureanhydrid; Acide carbonique (franz.); Carbonic acid (engl.); Углекислота *(uglekislota, russ.).*

Molekulargewicht $CO_2 = 43,68$. Specifisches Gewicht (Wasserstoff = 1) 21,98 (aus dem Molekulargewichte würde sich 21,84 berechnen, wenn das Kohlendioxyd dem Gesetz von Boyle folgte). Dichte (Luft = 1) 1,529 (berechnet 1,513). Schmelzpunkt — 57°, Siedepunkt — 78°, kritischer Punkt + 31°. Prozentische Zusammensetzung: 72,71 Prozent Sauerstoff, 27,29 Prozent Kohlenstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,1971 g und enthalten 100,7 ccm Sauerstoffgas neben 0,0538 g Kohlenstoff.

Vorkommen.

Als Gas im freien Zustande findet sich das Kohlendioxyd in der atmosphärischen Luft in kleiner Menge (S. 221), in gröſserer Menge in der Ausatmungsluft (zu etwa 4 bis 5 Prozent), ebenso als Bestandteil der gasförmigen Hauttranspiration. In geschlossenen Räumen, wo viele Menschen geatmet haben, oder wo Verbrennungs- oder Gärungsprozesse stattfinden, in Theatern, groſsen Versammlungssälen, in Kohlengruben, Schächten, Gärungskellern sammelt sie sich zuweilen in solcher Menge an, daſs nachteilige Wirkungen auf den Organismus stattfinden, das Atmen erschwert wird und selbst Erstickungs- und Betäubungszufälle eintreten können. Groſse Quantitäten Kohlendioxyd, durch vulkanische Thätigkeit im Erdinnern gebildet, entströmen an gewissen Stellen durch Ritzen und Spalten dem Erdboden, so bei Trier, Brohl und andern Punkten der Rheingegend (bei Brohl entströmen der Erde dem Gewichte nach in 24 Stunden etwa 300 kg Kohlensäure), bei Eger, Pyrmont (Dunsthöhle), bei Neapel (*Grotta canina*, Hundsgrotte) und an mehreren andern Orten in der Nähe des Vesuvs; ja sie wird in allen Kellern Neapels in reichlicher Menge angetroffen, und in länger verschlossen gewesenen ist sie so mächtig, daſs hineintretende Personen nicht selten betäubt niederstürzen. In Italien nennt man die Stellen, wo sie dem Erdboden entströmt, Mofetten. Bei der Dunsthöhle in Pyrmont und der Hundsgrotte in Neapel zeigt sich die eigentümliche Erscheinung, daſs Menschen

Kohlensäureexhalationen.

Dunsthöhle, Hundsgrotte, Mofetten.

darin ohne sonderliche Beschwerde umhergehen können, während ein Hund oder eine Katze darin sehr bald an Erstickung zu Grunde gehen. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem bedeutenden Volumgewichte und dem geringen Diffusionsvermögen des Kohlendioxydgases; infolgedessen sammelt es sich vorzugsweise am Boden der Höhle an und bildet dort eine unsichtbare, nur bis zu einer gewissen Höhe hinaufreichende Schicht; kleinere Tiere geraten daher mit ihrem Kopfe in den Bereich dieser Schicht und ersticken darin. Auch von den noch thätigen Vulkanen wird Kohlensäure in ungeheurer Menge ausgestofsen, so namentlich von den südamerikanischen. Wo das Kohlendioxyd im Innern der Erde und unter hohem Drucke mit Wasser in Berührung kommt, wird es von diesem oft in beträchtlichen Gewichtsmengen absorbirt, und solches Wasser bildet dann, an irgend einer Stelle zu Tage tretend, jene Art von Mineralquellen, welche Säuerlinge oder Sauerbrunnen, bei einem Gehalte von Eisendikarbonat aber Eisensäuerlinge oder Stahlquellen genannt werden. Der Kohlensäuregehalt dieser Säuerlinge ist verschieden und abhängig: 1. von der Temperatur der Quellen, 2. von der Wassertiefe des Quellenschachtes, und 3. von der Meereshöhe der Quellen. Zu den bekanntesten derartigen Säuerlingen gehört jener von Selters. Geringe Mengen von Kohlensäure enthält ferner alles Brunnen- und Quellwasser. In Verbindung mit Metallen in der Form kohlensaurer Salze ist die Kohlensäure ebenfalls aufserordentlich verbreitet, hauptsächlich mit Calcium verbunden, als Kalkstein, Marmor, Kreide, Dolomit ganze Gebirgszüge bildend; auch im Tierreiche findet sich kohlensaures Calcium häufig; so bestehen die Austernschalen, die Eierschalen, die Muscheln, die Perlen zum gröfsten Teile aus Calciumkarbonat.

Säuerlinge und Stahlquellen.

Bildung.

Das Kohlendioxyd bildet sich bei der vollständigen Oxydation oder Verbrennung des Kohlenstoffs, sowie aller kohlenstoffhaltigen Substanzen:

$$C + O_2 = CO_2.$$

Sie entsteht daher als Nebenprodukt bei allen Hüttenprozessen, bei denen Metalloxyde durch Kohle reduzirt werden. Ferner sind alle Fäulnis- und Verwesungsvorgänge, sowie die meisten Gärungserscheinungen mit der Entwickelung von Kohlensäure verbunden; besonders grofse Mengen von Kohlendioxyd entstehen bei der Gärung zuckerhaltiger Lösungen, also bei der Bier-, Wein- und Spiritusfabrikation. Endlich bildet sich Kohlendioxyd bei der Zersetzung der Karbonate aller Metalle, welche bereits durch einfaches Erhitzen bewirkt werden kann:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2.$$

Nur die Karbonate der Alkalimetalle machen eine Ausnahme; ihre normalen Karbonate sind glühbeständig. Dagegen liefern die Alkalidikarbonate beim Erhitzen Kohlendioxyd neben Wasser:

$$2 NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Kohlendioxyd entsteht daher in grofsen Massen als Nebenprodukt bei der Kalkbrennerei (vgl. bei Calcium) und bei der in der Ammoniaksodafabrikation üblichen Kalcination des Natriumdikarbonats.

Darstellung.

Zur Darstellung des Kohlendioxyds im Kleinen bedient man sich häufig der Umsetzung des Marmors mit Salzsäure:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2,$$

oder, wenn es sich um Darstellung eines absolut reinen Gases handelt, so zersetzt man Soda mit verdünnter Schwefelsäure:

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2;$$

statt der Soda verwendet man wohl auch Stücke eines geschmolzenen Gemenges von Kalium- und Natriumkarbonat, und erzielt so am leichtesten ein ganz luftfreies Kohlendioxyd. In der Technik scheidet man das den natürlichen Quellen entströmende oder das in den genannten Betrieben als Nebenprodukt gewonnene Kohlendioxyd durch Verflüssigung von den beigemengten andern Gasen und bringt es im flüssigen Zustande in den Handel. Ist das Kohlendioxyd sehr unrein (Kalkofengase, Rauchgase), so läfst man es durch Alkalikarbonat absorbiren und verflüssigt das beim Erhitzen des so gewonnenen Dikarbonats entweichende Gas (Ozonf, Raydt).

Physikalische Eigenschaften.

Kohlendioxyd ist farblos und unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen gasförmig, von prickelndem Geruch und säuerlichem Geschmack; es ist um die Hälfte schwerer als atmosphärische Luft. Bei einer Temperatur von 0° und einem Drucke von 36 Atmosphären verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit. Bei einer Temperatur von — 10° erfolgt diese Verdichtung schon bei einem Drucke von 27, und bei einer Temperatur von — 30° bei einem solchen von 18 Atmosphären. Dagegen erfolgt bei + 30° die Verdichtung erst unter einem Drucke von 73 Atmosphären. Für die Temperaturen + 10°, 20°, 31°, 40°, 50°, ergiebt sich das Verhalten der Kohlensäure beim Komprimiren aus den in Figur 176 gezeichneten Kurven: soweit diese Temperaturen unterhalb der kritischen (S. 24) liegen, streben die Kurven mit Erreichung eines bestimmten Druckes plötzlich der Linie zu, welche dem specifischen Gewichte von etwa 1,0, also dem Flüssigkeitszustande entspricht.

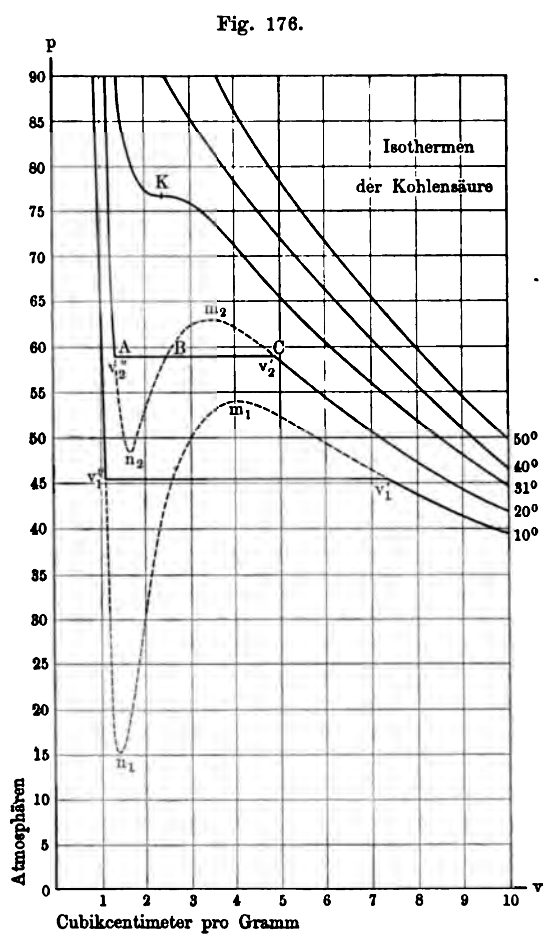
Verdichtung des Kohlensäuregases.

Eigenschaften des flüssigen Kohlendioxyds.

Das flüssige Kohlendioxyd ist eine farblose, sehr bewegliche, in Wasser nur wenig lösliche und darauf ölartig schwimmende Flüssigkeit. Sein Ausdehnungskoëffizient ist aufserordentlich grofs und sogar bedeutender, als der des Gases. Das specifische Gewicht des flüssigen Dioxyds beträgt bei — 10,8° 0,9989, bei + 7,9° 0,9067. Es verdunstet aufserordentlich rasch und erzeugt dabei eine so grofse Verdunstungskälte, dafs die Temperatur schnell auf den Siedepunkt — 78° und unter Umständen noch weiter sinkt. Es ist ein schlechter Elektricitätsleiter und rötet trockenes Lackmuspapier nicht. Im Gegensatz zu der flüssigen Luft oder dem flüssigen Sauerstoff, welche nur in offenen Gefäfsen flüssig erhalten werden können, weil sie sich in geschlossenen Gefäfsen sehr schnell über ihren kritischen Punkt erwärmen und damit naturgemäfs das Gefäfs zerschmettern würden (S. 82 und 222), läfst sich

das flüssige Kohlendioxyd, dessen kritischer Punkt erst bei 31° liegt, nur in geschlossenen Gefäfsen aufbewahren (S. 396). Aus umstehender Tabelle ergeben sich die wichtigsten Daten für das Verhalten flüssigen und gasförmigen Kohlendioxyds bei verschiedenen Temperaturen bis zu der kritischen Temperatur 31,35° hinauf. Diese Zahlen sind von äufserster Wichtigkeit in allen den Fällen, wo luftförmiges Kohlendioxyd mit flüssigem unter stationären Verhältnissen in Berührung steht, also namentlich für Kohlensäurekältemaschinen. Aus der dritten Kolumne ersieht man, wie das wesentlich von der Temperatur abhängige, vom Druck fast unabhängige Flüssigkeitsvolumen mit steigender Temperatur sehr stark zunimmt und somit bei — 20° dasjenige des Wassers (0,001 cbm) überschreitet; von dieser Temperatur an wird also das flüssige Kohlendioxyd infolge seiner starken Ausdehnung leichter als Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur schwimmt es daher ölartig auf Wasser (s. oben). Ganz anders verhält sich das Volumen des luftförmigen Kohlendioxyds (vierte Spalte): dieses ist in so hohem Mafse von dem mit steigender Temperatur steigenden Drucke abhängig, dafs es sich in einem Intervall von 60° auf den zehnten Teil verringert, und bei der kritischen Temperatur fast ebenso klein wird, wie das Volumen des flüssigen Kohlendioxyds. Hier ist

Fig. 176.



Verhalten des Kohlendioxyds bei der Kompression in verschiedenen Temperaturen.

Temperaturgrade	Druck in Kilogrammen pro Quadratmeter	Flüssigkeitsvolumen (1 kg nimmt ? Kubikmeter Raum ein)	Gasvolumen (1 kg nimmt ? Kubikmeter Raum ein)	Verdampfungswärme, Wärmeeinheiten	Absolute Temperatur
— 30	150 000	0,00097	0,0270	70,40	243
— 20	203 000	0,00100	0,0195	65,35	253
— 10	271 000	0,00104	0,0143	61,47	263
0	354 000	0,00110	0,0104	55,45	273
+ 10	457 000	0,00117	0,0075	47,74	283
+ 20	581 000	0,00131	0,0052	36,93	293
+ 30	731 000	0,00167	0,0030	15,00	303
+ 31,35	753 000	0,00216	0,0022	0	304,35

also das Gas so stark komprimirt, die Flüssigkeit so stark ausgedehnt, dafs beide Aggregatzustände in einander übergehen.

Läfst man flüssiges Kohlendioxyd frei ausfliefsen, so gerät es in heftiges Sieden und gefriert dabei zu festem Kohlendioxyd, da der Siedepunkt des Kohlendioxyds bei Atmosphärendruck (— 78°) erheblich niedriger liegt, als der Schmelzpunkt.

Eigenschaften des festen Kohlendioxyds.

Das feste Kohlendioxyd bildet eine weifse, schneeähnliche oder eisartige Masse, welche ein schlechter Wärmeleiter ist und nur langsam an der Luft verdunstet. Wenn man sie nicht fest zusammendrückt, so kann man sie eine Weile in der Hand halten, weil durch das fortwährende Verdampfen sich um die starre Masse eine Gasschicht bildet, welche die unmittelbare Berührung mit der Haut verhindert. Drückt man sie aber fest zwischen den Fingern, so bilden sich Brandblasen. Im geschlossenen Gefäfse schmilzt das Kohlendioxyd bei — 57°[1]) und übt bei dieser Temperatur einen Druck von 5 Atmosphären aus. Für jeden Thermometergrad steigt der Druck, welchen ihr Dampf ausübt, beinahe um eine Atmosphäre.

Wirft man schneeartiges Kohlendioxyd auf Wasser, so schwimmt es zwar auch darauf, wie das flüssige Kohlendioxyd, aber man darf nicht etwa daraus den Schlufs ziehen, dafs auch das feste Kohlendioxyd leichter als Wasser sei. Das specifische Gewicht des festen Kohlendioxyds ist vielmehr sehr hoch, nahezu 1,4. Stellt man festes Kohlendioxyd durch Abkühlen von flüssigem Kohlendioxyd oder durch Zusammenpressen des gewöhnlichen schneeförmigen Dioxyds her, so sinken die so erhaltenen festen, eisartigen Stücke in der That sofort in Wasser unter, einen regelmäfsigen Strom von Gasblasen entwickelnd. Diese Gasentwickelung ist die Ursache davon, dafs das schneeartige Kohlendioxyd sich auf der Oberfläche des Wassers schwebend erhält, ohne unterzusinken, da es vom Wasser nicht benetzt wird. Wesentlich anders verhält sich festes Kohlendioxyd gegen solche Flüssigkeiten, welche es benetzen. Giefst man z. B. Äther auf Kohlendioxydschnee,

[1]) Dieser Wert stammt von Faraday (1845); Mitchell fand dagegen —65,5°. Vielleicht existirt das Kohlendioxyd in verschiedenen Modifikationen.

so bildet sich unter starkem Zischen rasch ein ziemlich gleichförmiger Brei, welcher in einem die Wärme wenig leitenden Gefäfse aus Glas oder Holz bald wieder zur Ruhe kommt, indem er sich auf den Siedepunkt des Kohlendioxyds, ja sogar aus nicht ganz aufgeklärten Gründen auf noch etwas tiefere Temperatur abkühlt und nun in einem stationären Zustande beharrt. Taucht man dagegen irgend einen weniger kalten Körper in die Mischung, so tritt sofort ein höchst energisches Aufsieden ein, bis die zugeführte Wärmeenergie in Form kinetischer Energie verdampfender Kohlendioxydmoleküle wieder fortgeführt und die dem Gemisch zukommende niedere Temperatur wieder erreicht worden ist. Eine Mischung von Kohlensäureschnee mit Äther ist daher eine der wirksamsten und bequemsten Kältemischungen; Quecksilber sowie Chloroform krystallisiren darin sofort. Unterstützt man die Verdampfung durch Verminderung des Atmosphärendruckes, so erreicht man leicht Temperaturen, die unter —100° liegen (vgl. S. 448 bis 450).

Kältemischung aus Kohlendioxyd mit Äther.

Chemische Eigenschaften.

Kohlendioxyd ist weder brennbar, noch unterhält es die Verbrennung oder Atmung. Es vermag sich mit Sauerstoff nicht mehr zu vereinigen und giebt andererseits seinen Sauerstoff nur bei der Einwirkung aufserordentlich energisch wirkender Agentien ab. Nur das Magnesium verbrennt, wenn es auf Rotglut erhitzt wird, im Kohlendioxydstrome (S. 453), indem sich ein schwarzes Gemenge von Kohlenstoff und Magnesia bildet:

$$2\,Mg + CO_2 = 2\,MgO + C.$$

Auch Kalium, Natrium und Aluminium (vergl. S. 405 bei Kohlenoxyd) sind imstande, Kohlendioxyd unter Abscheidung schwarzen Kohlenstoffs zu reduziren, wenn auch ohne Flammenerscheinung. Viele andere Metalle, denen ebenfalls stark reduzirende Wirkungen zukommen, werden zwar auch bei Glühhitze durch Kohlendioxyd reduzirt, es bildet sich dabei aber nicht Kohlenstoff, sondern ein niederes Oxyd des Kohlenstoffs, das Kohlenoxyd CO:

$$Zn + CO_2 = ZnO + CO.$$

Reduktion durch die Pflanzen.

Auch die grünen Teile der Pflanzen vermögen unter der Mitwirkung des Sonnenlichtes das Kohlendioxyd zu reduziren; dabei entstehen komplizirte Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff und Sauerstoff, welche zum Aufbau des Pflanzenkörpers dienen. Dadurch wird das Kohlendioxyd der Luft zu dem wichtigsten Nahrungsmittel für alle chlorophyllhaltigen Pflanzen.

Löslichkeit in Wasser.

Das Kohlendioxyd ist in Wasser in bedeutender Menge löslich. Bei 0° und 760 mm Barometerstand absorbirt 1 Liter Wasser 1,7967 Liter Gas; mit der Temperaturerhöhung des Wassers nimmt aber die Absorptionsfähigkeit desselben für das Gas in stetigem Verhältnisse ab. So absorbirt 1 Liter Wasser von + 15° nur noch 1,002 Liter.

Bei stärkerem Drucke verhalten sich die absorbirten Gewichtsmengen der Kohlensäure dem Drucke einfach proportional, die Volummengen bleiben

aber dieselben. 1 Liter Wasser nimmt also bei $+15^0$ z. B. unter dem Drucke von 1, 2, 3 bis 10 Atmosphären immer rund 1 Liter Kohlensäure auf; da aber die Dichtigkeit des Gases in diesem Falle sich wie 1, 2, 3 bis 10 verhält, so stehen die Gewichte der aufgelösten Kohlensäure in dem nämlichen Verhältnisse von 1, 2, 3 und 10. Hieraus erklärt sich, warum kohlensäurehaltige Mineralquellen, welche, aus großer Tiefe kommend, unter starkem Drucke zu Tage treten, mehr Kohlensäuregas enthalten, als den Absorptionsverhältnissen für gegebene Temperaturen und normalen Druck entspricht. Derlei mit Kohlensäure übersättigte Wässer lassen, nach aufgehobenem höheren Drucke, den Überschuſs ihrer Kohlensäure unter der Erscheinung des sogenannten Perlens wieder entweichen.

Sodawasser.

Die Auflösung des Kohlensäuregases in Wasser (Sodawasser) besitzt einen säuerlich prickelnden, erfrischenden Geschmack und färbt Lackmuspapier nach Art schwacher Säuren weinrot. Die Rötung des Papiers verschwindet aber beim Trocknen an der Luft wieder. Beim Stehen an der Luft, rascher noch beim Kochen, verliert sie ihr sämtliches Gas. Dasselbe gilt von den natürlichen kohlensäurehaltigen Wässern (Selterswasser) und den künstlichen moussirenden Getränken.

Kohlensäure.

Diese Eigenschaften des Kohlendioxyds hängen wesentlich damit zusammen, daſs es durch Einwirkung von Wasser in eine zweibasische Säure, die Kohlensäure H_2CO_3, übergeführt wird:

$$CO_2 + H_2O = HO\text{-}CO\text{-}OH.$$

Die freie Kohlensäure HO—CO—OH ist nur bei 0^0 unter einem Drucke von mindestens 12,3 Atmosphären beständig (Wroblewski) und zersetzt sich sowohl beim Aufheben des Druckes als auch beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur sehr rasch in Wasser und Kohlendioxyd. Das flüssige Kohlendioxyd bildet nach Hempel auſserdem ein wasserreiches Hydrat mit 8—9 aq. vom Schmelzpunkt $+8^0$.

Überkohlensäure.

Tanatar hat die Existenz einer Überkohlensäure H_2CO_4 wahrscheinlich gemacht, welche aber sehr leicht in Kohlendioxyd und Wasserstoffsuperoxyd zerfällt und nur in Form ihres Natriumsalzes und Silbersalzes einigermaſsen beständig ist.

Karbonate.

Die Kohlensäure bildet zwei Reihen von Salzen: diejenigen Salze, in welchen beide Wasserstoffatome der Kohlensäure durch Metall ersetzt sind, werden als normale Karbonate, diejenigen, in welchen nur ein Wasserstoffatom der Kohlensäure durch Metall ersetzt ist, als Dikarbonate bezeichnet. Die Karbonate sind in Wasser unlöslich, mit Ausnahme der Karbonate der Alkalien und der Dikarbonate der alkalischen Erden, des Eisens und Mangans. Die Dikarbonate der Alkalien sind schwer löslich, namentlich das Natriumdikarbonat. Soweit die Karbonate löslich sind, zeigen sie eine alkalische Reaktion und wir bezeichnen daher die Kohlensäure als eine schwache Säure, welche die alkalischen Eigenschaften starker Basen nicht völlig abzusättigen vermag. Als schwache Säure wird die Kohlensäure aus ihren Salzen nicht nur durch Mineralsäuren, sondern schon durch organische Säuren, z. B. durch Essigsäure, ausgetrieben. Dabei zerfällt die frei werdende Kohlensäure sofort in Wasser und gasförmiges Kohlendioxyd:

$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2.$$

Aus diesem Grunde bezeichnet man das Kohlendioxyd vulgär auch als „Kohlensäure“.

Physiologische Wirkung des Kohlendioxyds.

Das Kohlendioxyd ist ein relativ unschädliches Gas. Ein hoher Gehalt von Kohlendioxyd in der Atemluft (20 bis 30 Prozent) kann freilich zum Tode führen, weil er die Abgabe des Kohlendioxyds aus dem blauen venösen Blute, ohne welche eine Sauerstoffaufnahme in der Lunge nicht möglich ist, allzu sehr erschwert. In reinem Kohlendioxydgas mufs natürlich jedes lebende Wesen ebenso aus Sauerstoffmangel ersticken, wie in reinem Stickgase, Wasserstoffgase u. s. w. Indessen kommt dem Kohlendioxyd auch eine ganz specifische physiologische Wirkung zu, welche in gewisser Hinsicht an diejenige des Stickoxyduls (S. 179) erinnert. Das Kohlendioxyd rötet und anästhesirt die Haut unter Prickeln und Brennen und verleiht dem Blute bei dauernder Einwirkung eine dunkelbraune Färbung. Beim Einatmen entstehen Schwindel, Schläfrigkeit und schliefslich eine rauschartige Bewufstlosigkeit; ein Gehalt der Luft von 3 bis 5 Prozent Kohlendioxyd kann bei längerem Einatmen derartige Vergiftungserscheinungen herbeiführen, aber in gewissem Grade findet eine Gewöhnung an das Gas statt. Im allgemeinen verschwinden die Vergiftungserscheinungen rasch, wenn frische kohlensäurefreie Luft zugeführt wird. Das Kohlendioxyd besitzt aufserdem antiseptische Eigenschaften, was für die Verwendung des Gases nicht ohne Bedeutung ist.

Anwendung.

Die anregende und dann wieder anästhesirende Wirkung des Kohlendioxyds auf die Schleimhäute giebt mitunter Veranlassung, das Gas therapeutisch zu verwenden, und ist auch die Ursache der Beliebtheit der zahlreichen kohlensäurehaltigen Genufsmittel (Sauerbrunnen, moussirende Limonaden, Bier und Schaumwein). In neuerer Zeit kommt flüssiges Kohlendioxyd in grofser Menge in Stahlflaschen in den Handel und wird namentlich zur Konservirung und zum Ausschank des Bieres, aber auch zu andern Zwecken, z. B. als Druckmittel für Feuerspritzen verwendet. Das Kohlensäurewerk Bernhardshall bei Salzungen allein liefert im Jahre über 600 Tonnen flüssiges Kohlendioxyd; die Produktion sämtlicher Fabriken Deutschlands betrug schon im Jahre 1897 etwa 11000 Tonnen. Seit 1898 kommen von Zürich aus unter dem Namen „Sodor“ ganz kleine Stahlkapseln in den Handel, die je 3 bis 4 g flüssiges Kohlendioxyd enthalten, so dafs jede Kapsel gerade zur Erzeugung einer Flasche moussirenden Getränkes ausreicht. Im Laboratorium benutzt man das feste Kohlendioxyd in Mischung mit Äther als wirksames Kältemittel. Auch in der Technik findet das Kohlendioxyd neben dem Ammoniak (S. 204) bereits eine ausgedehnte Verwendung zur Kälteerzeugung (über die Technik des flüssigen und festen Kohlendioxyds vergl. auch S. 448).

Theorie der Kühlmaschinen.

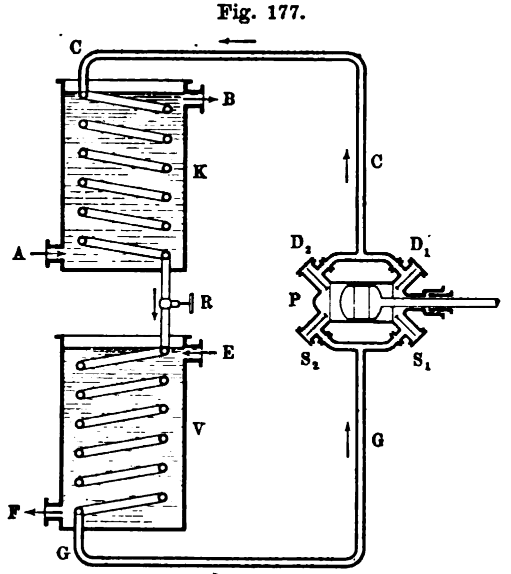
Theorie der Kühlmaschinen.

Auf Seite 203 haben wir bereits eine Kältemaschine, die Carré'sche Ammoniakeismaschine, kennen gelernt. Dies ist aber eine sehr unvollkommene Maschine insofern, als sie einen zu grofsen Aufwand an Wärmeenergie und an Kühlwasser erfordert, um ein bestimmtes Quantum Eis zu erzeugen. Die Carré'sche Maschine ist aus diesem Grunde nur da mit Vorteil anzuwenden, wo Brennmaterial und kaltes Wasser in grofsen Massen zur Verfügung stehen und einen erheblichen Wert nicht besitzen. In allen andern Fällen ist die Absorptionsmaschine durch den neueren Typus der Kompressionsmaschinen ersetzt, über welche wir im folgenden näher zu sprechen haben.

Kompressionsmaschinen.

Fig. 177 zeigt das allgemeine Schema einer Kühlmaschine, bei welcher durch Vermittelung eines verflüssigten Gases unter Zuhülfenahme mechanischer Energie das Problem gelöst wird, einem Reservoir V kontinuirlich Wärme zu entziehen und sie dem Reservoir K zuzuführen. Jedes dieser beiden Reservoire V und K ist, wie aus dem Schema ersichtlich, von einer Flüssigkeit durchströmt, welche bei A bezw. E eintritt, bei B bezw. F die Reservoire verläfst. B mufs höher liegen als A, da in K Wärme zugeführt wird, und F mufs tiefer liegen als E, da in V Wärme entzogen wird. Die K durchströmende Flüssigkeit, welche Wärme aufnimmt, ist im allgemeinen kaltes Wasser; das Problem der Kältemaschine ist erst dann gelöst, wenn die V durchströmende Flüssigkeit bei F erheblich kälter ausströmt, als das bei A zufliefsende Kühlwasser. Unter solchen Umständen kommt nicht nur der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in Anwendung, sondern auch der zweite Hauptsatz, in welchem die Schwierigkeiten einen Ausdruck finden, die sich der planmäfsigen Wärmeübertragung aus einem Wärmereservoir in ein anderes gegenüberstellen. Entnimmt man Wärme einem Reservoir höherer Temperatur, um sie einem solchen niederer Temperatur zuzuführen, so kann man bekanntlich gleichzeitig einen Teil der Wärme in Bewegungsenergie überführen (Princip der Dampfmaschine); will man dagegen, wie im vorliegenden Falle, die Wärme einem Reservoir niederer Temperatur entnehmen und einem Reservoir höherer Temperatur zuführen, so ist dies nicht anders möglich, als indem man gleichzeitig Bewegungsenergie zuführt, welche auch ihrerseits dabei in Wärme übergeht. Dies geschieht auf unserer Figur 177 durch die Pumpe P, welche ein kondensir-

Fig. 177.



Schema einer Kühlmaschine.

bares Gas durch *G* ansaugt und durch *C* in das *K* durchsetzende Schlangenrohr hineinprefst. Vorausgesetzt, dafs die Temperatur des bei *A* einströmenden Kühlwassers niedriger ist, als die kritische Temperatur des eingeprefsten Gases, so verdichtet sich das Gas in diesem Schlangenrohre zur Flüssigkeit, durch die gut leitende Metallwand des Schlangenrohres eine grofse Wärmemenge an das Kühlwasser abgebend. Ein sehr wichtiger Teil des Apparates ist dann das Reduzirventil *R*, welches so regulirt werden mufs, dafs nur Flüssigkeit durch *R* in den zweiten *V* durchsetzenden Teil des Spiralrohres eintritt, hier unter niederem Drucke verdampft und der in *V* das Spiralrohr umspülenden Flüssigkeit (Chlorcalciumlösung, Spiritus oder eine andere schwer gefrierende Flüssigkeit) Wärme entzieht.

Welches kondensirbare Gas bei diesen Kältemaschinen als Wärmeüberträger benutzt wird, ist für das Princip gleichgültig. Praktisch kommen aufser Kohlendioxyd noch Ammoniak (S. 204) und Schwefeldioxyd (S. 241) in Betracht. Vergleichen wir die für diese drei Substanzen gegebenen Tabellen auf S. 196, 242 und 396, so fällt zunächst die hohe Verdunstungskälte des Ammoniaks auf; die Siedekalorien bei —10° betragen in runden Zahlen pro Kilogramm:

für Ammoniak 320
„ Schwefeldioxyd 90
„ Kohlendioxyd 60

Dies bedeutet in der That eine grofse Überlegenheit des Ammoniaks gegenüber dem Schwefeldioxyd, aber nicht gegenüber dem Kohlendioxyd, bei welchem das abzusaugende Gasvolumen infolge seiner grofsen Dichte ein aufserordentlich viel günstigeres ist. Dieses Gasvolumen beträgt nämlich in runden Zahlen pro Kilogramm:

für Ammoniak . . . . . . 0,40 cbm
„ Schwefeldioxyd . . . . 0,30 „
„ Kohlendioxyd . . . . 0,01 „

Infolgedessen braucht man für Kohlensäurekältemaschinen viel kleinere Pumpen, als für Ammoniakeismaschinen gleichen Nutzeffekts.

Vakuumeismaschinen.

Eine Kompressionsmaschine wird, wie sich aus Vorstehendem ergiebt, im allgemeinen um so günstiger wirken, je höher die Tension des verwendeten Flüssigkeitsdampfes ist. Wollte man statt des flüssigen Kohlendioxyds Wasser anwenden, so würde man ganz aufserordentlich grofse Pumpen gebrauchen, um die dünnen Wasserdämpfe abzusaugen, denn die Tension des Wassers beträgt bei 0° nur 4,6 mm (S. 128). Die Vakuumeismaschinen, welche in einem durch hinter einander geschaltete Windhausen sche Pumpen sehr vollkommen (bis auf Bruchteile eines Millimeters Quecksilberdruck) evakuirten Raume durch die Verdunstung einlaufenden luftfreien Wassers Eis erzeugen (etwa $^1/_6$ des Wassers verdunstet, $^5/_6$ werden zu Eis), beruhen daher auf dem Principe der Absorption, das hohe Vakuum bleibt erhalten, weil die Wasserdämpfe in einer gekühlten und mit Rührwerk versehenen Trommel durch konzentrirte Schwefelsäure absorbirt werden. Die verdünnte Säure fliefst ab, wird in einem besonderen erhitzten Röhrensysteme konzentrirt und der Trommel kontinuirlich wieder zugeführt.

Erkennung und Bestimmung des Kohlendioxyds.

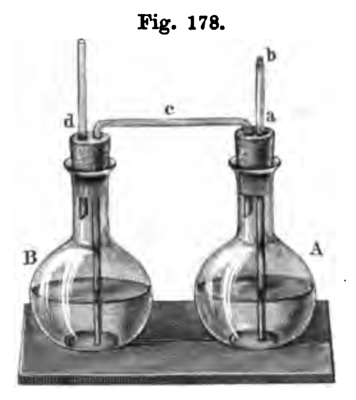
Das Kohlendioxyd wird leicht daran erkannt, dafs es in klarem Kalkwasser oder Barytwasser eine Trübung von Calciumkarbonat bezw. Baryumkarbonat hervorruft:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O.$$

Durch konzentrirte Kalilauge werden noch viel gröfsere Mengen von Kohlendioxyd aufgenommen; da das Kaliumkarbonat leicht löslich

ist, entsteht hierbei kein Niederschlag, man merkt aber die Aufnahme des Kohlendioxyds durch die Erhitzung und die Gewichtszunahme der Kalilauge. Kaliapparate verschiedener Form dienen daher zur Bestimmung des Kohlendioxyds. Aufser demjenigen von Liebig (*k* und *l* in Figur 170, S. 384) ist der Apparat von Geifsler, welcher direkt auf die Wage gestellt werden kann, häufig im Gebrauch. In Karbonaten kann man die Kohlensäure auch direkt aus der bei der Einwirkung von Schwefelsäure eintretenden Gewichtsabnahme bestimmen, z. B. in dem Apparate von Fresenius und Will (Figur 178).

Fig. 178.



Bestimmung von Kohlendioxyd nach Fresenius und Will.

Apparat von Fresenius und Will.

In den Kolben *A* wägt man die Substanz hinein und giebt Wasser darauf, *B* beschickt man mit konzentrirter Schwefelsäure, setzt die Stopfen auf und wägt den ganzen Apparat. Durch Saugen bei *d*, während *b* geschlossen ist, verdünnt man die Luft in *A*, so dafs nach dem Wiederöffnen von *d* Schwefelsäure aus *B* durch *c* nach *A* hinübertritt und das Karbonat unter Aufbrausen zersetzt. Das entwickelte Kohlendioxyd entweicht durch *d* in trockenem Zustande, da die mitgerissenen Wasserdämpfe durch die Schwefelsäure in *B* zurückgehalten werden und, nachdem man Luft durchgesaugt hat, giebt die Gewichtsabnahme des Apparates direkt die Menge des Kohlendioxyds an.

Geschichtliches.

Schon im Altertume waren Grotten bekannt, an deren Boden Kohlendioxyd flofs, und als Wirkung des Gases wurde beobachtet, dafs kleine Tiere in solchen Grotten umkommen (Hundsgrotten), während Menschen bei aufrechtem Gange von dem schweren Gase nicht belästigt werden. Auch war bekannt, dafs in Gährfässern, Brunnen, Gruben eingesenkte Lichter häufig erlöschen und dafs diese die Verbrennung nicht unterhaltende Luftart (Kohlendioxyd) auch die Atmung nicht zu unterhalten vermag. Ferner beobachtete man an einigen Mineralwässern berauschende Wirkungen, welche von Plinius mit denen des Weines verglichen werden, aber zweifellos im wesentlichen auf Rechnung des Kohlendioxyds zu setzen sind. Endlich war schon ums Jahr 400 v. Chr. bekannt, dafs die milden Alkalien (Alkalikarbonate) beim Übergiefsen mit Essig unter Aufbrausen eine Luftart entwickeln (Sprüche Salomonis 25, Vers 20). Black (1755) nannte das Kohlendioxyd wegen dieses Vorkommens in festen Salzen und Mineralien „fixe Luft“. Die Verflüssigung des Kohlendioxyds gelang zuerst Faraday, dann im gröfseren Mafsstabe Thilorier. Die Industrie des flüssigen Kohlendioxyds, die gegenwärtig zur Nutzbarmachung fast aller grofsen natürlichen kohlendioxydreichen Gasquellen geführt hat, ist aber ganz jungen Datums und hängt eng zusammen mit der neueren Entwickelung der Industrie moussirender Getränke (Statistisches darüber siehe S. 399).

Kohlenoxyd, CO.

Molekulargewicht CO = 27,80. Schmelzpunkt — 211°; Siedepunkt — 190°. Dichte (Luft = 1) 0,9672 (berechnet 0,9706). Prozentische Zusammensetzung: 57,13 Prozent Sauerstoff und 42,87 Prozent Kohlenstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,1246 g und enthalten 49,82 ccm Sauerstoffgas neben 0,0413 g Kohlenstoff.

Vorkommen.

Kohlenoxyd bildet sich überall da, wo Kohle bei gehindertem Luftzutritt und Überschuſs der Kohle bei hoher Temperatur verbrennt, namentlich beim Verbrennen höherer Kohlenschichten, wo die durch die Verbrennung der unteren Kohlenschichten gebildete Kohlensäure bei ihrem Durchgange durch die oberen glühenden Schichten zu Kohlenoxyd reduzirt wird, und dieses erst an der Oberfläche, da, wo das Gasgemenge mit der Luft in Berührung kommt, wenn die Temperatur noch hoch genug ist, zu Kohlensäure verbrennt. Die bekannte blaſsblaue Flamme, welche man so häufig über Kohlenfeuern bemerkt, rührt von dieser Verbrennung des Kohlenoxyds her. Auſserdem bildet sich das Kohlenoxyd bei der Einwirkung vieler Metalle auf Kohlendioxyd (vergl. S. 397). Eine Anzahl organischer Säuren, z. B. Citronensäure, Mandelsäure, Äpfelsäure, Oxalsäure, entwickeln beim Erwärmen mit konzentrirter Schwefelsäure in reichlichem Strome Kohlenoxydgas, welches meist mit etwas Kohlendioxyd verunreinigt ist.

Darstellung.

Zur Darstellung reinen Kohlenoxyds kann man Chloroform mit konzentrirter Kalilauge behandeln (Thiele und Dent):

$$CCl_3H + 3KOH = CO + 3KCl + 2H_2O.$$

Oder man übergieſst gepulvertes Cyankalium mit kalter konzentrirter Schwefelsäure (Wade und Panting); oder man leitet Kohlendioxydgas über Zinkstaub, welcher in einem Verbrennungsrohre zum Glühen erhitzt wird; oder man zersetzt Citronensäure durch Schwefelsäuremonohydrat. In den drei letzteren Fällen muſs das entweichende Gas zur Entfernung beigemengten Kohlendioxyds mit Kalilauge gewaschen werden.

500 g bei 150° geschmolzene Citronensäure wird in erbsengroſsen Stücken in einem Fünfliterkolben mit 550 ccm Schwefelsäuremonohydrat (100prozentige Schwefelsäure) auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Aufschäumen der Mischung durch öfteres Umschwenken gemäſsigt wird. Wenn man nicht zu lange und zu stark erhitzt, so enthält das entweichende Gas nur Spuren von Kohlendioxyd, welche sehr leicht durch Kalilauge absorbirt werden. Im Rückstande bleibt Acetondikarbonsäure.

Physikalische Eigenschaften.

Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses, in Wasser nahezu unlösliches Gas von geringerem Gewichte als die atmosphärische Luft. Es verflüssigt sich erst bei sehr niederer Temperatur und zeigt bei seinem kritischen Punkte — 139,5° einen kritischen Druck von 35,5 Atmosphären. Der Siedepunkt liegt unter Atmosphärendruck bei — 190°, bei noch niederer Temperatur erstarrt das flüssige Kohlenoxyd und schmilzt dann bei — 211°.

Physiologisches Verhalten.

Das Kohlenoxyd besitzt sehr stark giftige Eigenschaften und ist um so gefährlicher, als die Gegenwart dieses Gases infolge seiner vollständigen Geruchlosigkeit und Farblosigkeit meist erst dann wahrgenommen wird, wenn es seine schädlichen Wirkungen bereits entfaltet hat. Die Ursache der physiologischen Wirkung des Kohlenoxyds beruht auf seinem Verhalten gegen das Blut. Totes und lebendes Blut wird durch Kohlenoxydgas hell kirschrot gefärbt, wie Piorry im Jahre 1826 zuerst beobachtete. Diese Farbenänderung zeigt an, daſs das Sauerstoffhämoglobin in Kohlenoxydhämoglobin umgewandelt ist, eine sehr stabile Verbindung, in welcher das Hämoglobin für die Atmung unbrauchbar wird. So erfolgt der Tod, wenn die respiratorische Fähigkeit des Blutes für Sauerstoff etwa auf $^1/_3$ des Normalwertes gesunken ist. Die absolut tödliche Menge des Gases beträgt ungefähr 10 ccm pro Kilogramm Körpergewicht; bei Aufnahme geringerer Mengen können aber schon mehr oder weniger schwere Vergiftungserscheinungen (Kopfschmerzen, Bewuſstlosigkeit, Lähmung, Konvulsionen) eintreten. Die Luft wird giftig, wenn sie etwa 0,05 Prozent Kohlenoxyd enthält. Vom Kohlenoxyd rührt hauptsächlich die tödliche Wirkung des Dampfes brennender Kohlen in geschlossenen Räumen her, ebenso das Kopfweh und die Betäubung, als Folge des Verweilens in einem Zimmer, in welchem sich bei schlechter Ventilation glühende Kohlen befinden, oder in welchem eiserne Öfen mit durchlässigen Wänden bei ungenügendem Luftzutritt auf zu hohe Temperatur erhitzt wurden. Aus diesen Gründen sind Instrumente, welche, wie z. B. die Kohlenplätteisen, die Verbrennungsprodukte glühender Kohlen direkt in den Arbeitsraum entlassen, zu verwerfen. Kohlenoxydhämoglobin ist durch ein charakteristisches Absorptionsspektrum (S. 422) ausgezeichnet.

Chemische Eigenschaften.

Aus der energischen Einwirkung des Kohlenoxyds auf den Blutfarbstoff könnte man den Schluſs ziehen, daſs man es hier mit einem auſserordentlich reaktionsfähigen Gase zu thun habe. Betrachtet man dagegen das Kohlenoxyd vom rein chemischen Standpunkte, so ist man eher geneigt, es ein indifferentes Gas zu nennen. Weder starke Säuren noch starke Alkalien wirken auf das Kohlenoxyd irgendwie ein; nur einige Salze, wie das Kupferchlorür (in salzsaurer oder ammoniakalischer Lösung), Platinchlorür, Palladiumchlorür nehmen reichliche Mengen von Kohlenoxyd auf; beim Erhitzen giebt die Kupferchlorürlösung wieder alles Kohlenoxyd ab. Fein verteiltes Nickel verbindet sich bei 100° mit Kohlenoxyd zu flüssigem Kohlenoxydnickel NiC_4O_4:

$$Ni + 4CO = NiC_4O_4,$$

und heiſse Chromsäurelösung oxydirt zu Kohlendioxyd:

$$CO + O = CO_2.$$

Überhaupt ist das Kohlenoxyd bei hoher Temperatur viel reaktionsfähiger; es verbrennt an der Luft mit blaſsblauer, charakteristischer

Farbe zu Kohlensäure und wirkt bei Luftabschlufs stark reduzirend. Schmelzende Alkalien addiren Kohlenoxyd unter Bildung ameisensaurer Salze:

$$NaOH + CO = \underset{\text{Natriumformiat.}}{HCOONa}.$$

Kalium wirkt schon bei 80° ein; es addirt sich, ebenso wie das Nickel, direkt an das Kohlenoxyd, aber das Kohlenoxydkalium hat, wie aus der Bildungsgleichung

$$6K + 6CO = \underset{\text{Kohlenoxydkalium}}{K_6C_6O_6}$$

hervorgeht, eine ganz andere Zusammensetzung und wesentlich andere Eigenschaften, als das bei 43° siedende flüssige Kohlenoxydnickel. In anderer Weise wirken Magnesium (vergl. S. 397) und Aluminium auf die Oxyde des Kohlenstoffs ein; bei Weifsglühhitze setzt sich Aluminium beispielsweise mit Kohlenoxyd zu Thonerde und Kohlenstoff um, der sich in Form amorpher Kohle abscheidet:

$$2Al + 3CO = Al_2O_3 + 3C.$$

Auch auf Wasserdampf wirkt das Kohlenoxyd bei hoher Temperatur ein, es bildet sich Kohlendioxyd und Wasserstoff:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$

Diese Umsetzung, welche von besonderer Wichtigkeit für die Theorie und Praxis der Heizgase ist (vergl. unten), beginnt nach Engler bereits bei 300°, verläuft aber erst in hoher Temperatur mit nennenswerter Geschwindigkeit.

Thermochemisches Verhalten des Kohlenoxyds.

Die Frage, welche Wärmemengen entwickelt werden, wenn sich Kohlenstoff mit Sauerstoff vereinigt, hat eine aufserordentliche theoretische und praktische Wichtigkeit erlangt, seit Favre und Silbermann erkannten, dafs bei der Bildung des Kohlenoxyds und derjenigen des Kohlendioxyds in dieser Hinsicht ein sehr grofser Unterschied besteht. Wenn 1 g Kohlenstoff in 2,33 g Kohlenoxyd übergeht, so wird nur der geringe Betrag von rund 2000 kleinen Kalorien entwickelt, dagegen über 8000 Kalorien, wenn man 1 g Kohlenstoff in 3,67 g Kohlendioxyd verwandelt. Es ist dies ein zunächst sehr überraschendes Ergebnis thermochemischer Messungen, denn ohne nähere Kenntnis der einschlägigen Verhältnisse ist man versucht, anzunehmen, dafs die Bindung des ersten Sauerstoffatoms durch den Kohlenstoff mindestens mit der gleichen Energie erfolgt, wie die Bindung der zweiten Sauerstoffatoms. Die Erklärung ist darin zu suchen, dafs eine sehr grofse Wärmemenge für die zugleich mit der Bildung des Kohlenoxyds erfolgende Vergasung des Kohlenstoffs und Spaltung des Kohlenstoffmoleküls in Kohlenstoffatome erforderlich ist.

Verwendung des Kohlenoxyds.

Infolge der eben besprochenen thermochemischen Verhältnisse repräsentirt das Kohlenoxyd noch $^3/_4$ von der Verbrennungsenergie des Kohlenstoffs. Da das Kohlenoxyd infolge seiner Gasgestalt äufserst

bequem transportabel und in jedem Verhältnisse mit Luft mischbar ist, so spielt es für die Heizung eine wichtige Rolle. Für häusliche Zwecke steht freilich der allgemeinen Anwendung des Kohlenoxyds als Heizmaterial in seiner Giftigkeit ein erhebliches Bedenken entgegen, und diejenigen Sorten von Leuchtgas, welche große Mengen von Kohlenoxyd (10 bis 20 Prozent) enthalten, werden aus diesem Grunde mit Recht beanstandet. Aber für industrielle Zwecke benutzt man mit Vorliebe zur Gasheizung kohlenoxydhaltige Gase (vergl. S. 435).

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

Die einfachste Verbindung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff ist das Methan CH_4. Verbindungen von einem Atom Kohlenstoff mit einer andern Anzahl von Wasserstoffatomen sind nicht bekannt, namentlich besitzt der Kohlenstoff nicht, wie man wohl aus der Existenz des Kohlenoxyds CO schließen könnte, die Fähigkeit, eine Verbindung CH_2 zu bilden, in welcher der Kohlenstoff gegen Wasserstoff zweiwertig aufträte. Trotzdem wir somit nicht berechtigt sind, von einer wechselnden Valenz des Kohlenstoffs gegen Wasserstoff zu sprechen, giebt es doch eine außerordentlich große Anzahl von Kohlenwasserstoffen, deren Wasserstoffgehalt ein durchaus wechselnder ist. Dieser scheinbare Widerspruch findet sofort seine Erklärung, wenn wir die Molekulargröße dieser Kohlenwasserstoffe betrachten. Das Methan ist der einzige Kohlenwasserstoff, welcher nur ein Atom Kohlenstoff im Molekül enthält; alle andern Kohlenwasserstoffe besitzen ein viel schwereres Molekül mit mindestens zwei, häufig aber sehr vielen Kohlenstoffatomen. Wie aus dieser Thatsache bereits erhellt, ist dem Kohlenstoff die von uns bereits bei mehreren andern Metalloiden beobachtete Fähigkeit zur kettenförmigen (S. 240) oder ringförmigen (S. 155) Aneinanderreihung gleicher Atome zu komplexen Molekülen in ganz besonders hohem Maße eigen. Diese Fähigkeit macht das Kohlenstoffatom zu dem hauptsächlichsten Baustein für den Aufbau derjenigen Körper, welche die Träger der pflanzlichen und tierischen Lebensfunktionen sind. Alle diese Kohlenstoffverbindungen, welche außer Kohlenstoff und Wasserstoff meist noch Sauerstoff, häufig Stickstoff, seltener Schwefel, Phosphor oder Halogene enthalten, bilden das große Gebiet der organischen Chemie. Hier beschränken wir uns auf die Besprechung der einfachsten Kohlenwasserstoffe: des Methans CH_4, des Äthylens C_2H_4 und des Acetylens C_2H_2.

Gebiet der organischen Chemie.

Diese drei Kohlenwasserstoffe sind typisch (vgl. S. 74) für große Reihen organischer Verbindungen; die Methanreihe entsteht dadurch, daſs die Wasserstoffatome des Methans durch den einwertigen Rest Methyl $-CH_3$ ersetzt werden:

$$\underset{\text{Methan,}}{CH_4} \qquad \underset{\text{Äthan,}}{CH_3{-}CH_3} \qquad \underset{\text{Propan,}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_3} \qquad \underset{\text{Butan.}}{CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3 \atop |}{C}H{-}CH_3}$$

Diesen Kohlenwasserstoffen kommt die allgemeine Formel $C_n H_{2n+2}$ zu; sie existiren, sobald n den Wert n = 3 überschreitet, in mehreren isomeren Formen (vergl. S. 182), deren Zahl mit steigendem n aufserordentlich stark zunimmt. Cayley, Losanitsch und Herrmann haben sich mit dem mathematischen Probleme beschäftigt, die Anzahl dieser Isomeren in einer Formel als Funktion (S. 6) von n auszudrücken, was aber noch nicht vollkommen gelungen ist. Man ist für die Ermittelung der Isomerenanzahl immer noch auf mehr oder weniger empirische Verfahren angewiesen; diese ergeben z. B., dafs die Anzahl der strukturisomeren Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{26}$ 355 beträgt und diejenige der Isomeren $C_{13}H_{28}$ bereits 802. Solche Zahlen geben schon ein Bild von der Mannigfaltigkeit der organischen Stoffe, welche noch aufserordentlich vergröfsert wird durch den Eintritt anderer Atome (Sauerstoff, Stickstoff) in das Molekül der Kohlenwasserstoffe. Tritt an Stelle eines Wasserstoffatoms in den Kohlenwasserstoffen Hydroxyl –OH, so entsteht ein Alkohol; tritt an Stelle von zwei Wasserstoffatomen ein Sauerstoffatom, so bilden sich Aldehyde oder Ketone, welche die Gruppe –CO– enthalten; tritt an ein und dasselbe Kohlenstoffatom sowohl Sauerstoff als auch Hydroxyl, so entsteht eine Karbonsäure. Die einwertige Gruppe $-CH_3$ bezeichnet man als Methyl, den zweiwertigen Rest $-CH_2-$ als Methen (Methylen), den dreiwertigen Rest ≡CH als Methin; den einwertigen Rest –COOH als Carboxyl und den zweiwertigen Rest –CO– als Carbonyl. Treten Alkohole mit Säuren unter Wasseraustritt zusammen, so bilden sich neutrale Körper, welche in gewisser Hinsicht mit den aus Säuren und Basen unter Wasseraustritt entstehenden neutralen Salzen verglichen werden können und welche man als Ester bezeichnet (vergl. z. B. über Schwefligsäureester S. 240). Die durch Wasseraustritt aus zwei Molekülen Alkohol gebildeten, meist relativ niedrig siedenden Substanzen nennt man Äther.

Alkohole, Aldehyde, Ketone, Karbonsäuren.

Ester.

Äther.

Methan, CH_4.

Synonyma: Grubengas, Sumpfgas; Methylwasserstoff, Formen.

Molekulargewicht CH_4 = 15,92. Dichte (Luft = 1) 0,5590 (berechnet 0,5514). Prozentische Zusammensetzung: 74,87 Prozent Kohlenstoff, 25,13 Prozent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,0726 g und enthalten 202,7 ccm Wasserstoff neben 0,0543 g Kohlenstoff.

Vorkommen.

Das Grubengas findet sich nicht selten in reichlicher Menge fertig gebildet in Steinkohlenlagern, aus denen es sich in die Gruben und Stollen verbreitet, sich da mit der atmosphärischen Luft mischt und diese explosiv macht (schlagende Wetter, feurige Schwaden). Betritt man derartige, mit dem explosiven Gasgemenge erfüllte Räume mit einem Lichte, so findet Explosion statt, eine Thatsache, die bereits viele Menschenleben gekostet hat. Die gegen diese Eventualität Schutz gewährende Davy'sche Sicherheitslampe wird weiter unten beschrieben werden. In sehr reichlicher Menge und ziemlich rein entwickelt sich ferner das Grubengas aus dem Schlamme stehender Gewässer, in denen organische Substanzen verwesen (daher der Name Sumpfgas). Die Gasblasen, welche aus solchem Schlamme aufsteigen, wenn man ihn mit einem Stocke aufrührt, bestehen im Wesentlichen aus diesem Gase. Auch in allen Erdölgebieten

Schlagende Wetter, feurige Schwaden der Kohlengruben.

strömt es aus der Erde, so in Pennsylvanien, bei Pechelbronn im Elsafs und bei Baku am Kaspischen Meere (heilige Feuer von Surachani). Es bildet sich ferner ganz allgemein bei der Fäulnis, sowie bei der trockenen Destillation organischer, pflanzlicher Stoffe (Erhitzen bei Abschlufs der Luft). Methan ist deshalb auch ein Bestandteil des Leuchtgases aus Holz und Steinkohlen, der Kerzenflammen u. s. w.

Bildung und Darstellung.

Methan bildet sich neben Kohlendioxyd bei der künstlichen Gärung der Cellulose und bei vielen anderen unter der Mitwirkung von anaëroben Mikroorganismen erfolgenden Gärungserscheinungen. In reinem Zustande erhält man es durch Überleiten eines Gemenges von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer oder durch Glühen von wasserfreiem Natriumacetat mit gelöschtem Kalk oder Natronkalk [1]):

$$CH_3COONa + Ca(OH)_2 = CH_4 + CaCO_3 + NaOH.$$

Zur Darstellung zersetzt man am bequemsten Aluminiumcarbid im Kipp'schen Apparate mit Wasser:

$$C_3Al_4 + 12\,H_2O = 3\,CH_4 + 4\,Al(OH)_3,$$

oder reduzirt Jodmethyl bei Gegenwart von Weingeist mit Zinkstaub.

Reinigung.

Die häufigsten Verunreinigungen des Methans sind Wasserstoff und Äthylen. Letzteres kann durchrauchende Schwefelsäure absorbirt werden; den Wasserstoff entfernt man, indem man das Methan zum Schlufs durch ein mit Palladiumasbest gefülltes, auf 100° erhitztes Rohr leitet.

Eigenschaften.

Das Methan bildet ein farbloses und geruchloses Gas, welches nur bei sehr niedriger Temperatur zu einer Flüssigkeit kondensirt werden kann, deren Siedepunkt bereits bei — 164° liegt. Bei noch niederer Temperatur erstarrt das Methan zu einer bei — 186° schmelzenden Krystallmasse.

Methan ist entzündlich und verbrennt mit nur wenig leuchtender Flamme. Die Produkte der Verbrennung sind Wasser und Kohlendioxyd. Mit 2 Volumen Sauerstoff vermischt und angezündet, verbrennt es unter heftiger Explosion. Ebenso, jedoch mit geringerer Heftigkeit, explodirt es, wenn es mit 10 Volumen atmosphärischer Luft gemischt wird, welche 2 Volumen Sauerstoff entsprechen. Wenn die beigemengte Luft weniger als das sechsfache, oder mehr als das vierzehnfache Volumen des Grubengases beträgt, so findet eine Explosion nicht statt. Das Grubengas erfordert übrigens zur Entzündung eine hohe Temperatur.

Das Grubengas ist indifferent gegen Pflanzenfarben, kann mit Luft gemengt eingeatmet werden, ohne irgend welche Beschwerden zu verursachen, löst sich in Wasser bei mittlerer Temperatur nicht viel reichlicher als reines Wasserstoffgas, wohl aber bei niedriger; bei + 4° nimmt 1 Liter Wasser 49 ccm Methan auf.

---

[1]) Vergl. wegen der Einzelheiten dieser Darstellungsmethode die Chemische Präparatenkunde (Enke, Stuttgart 1894), Bd. II, S. 25.

Ein Gemenge von 100 ccm Grubengas und 200 ccm Chlorgas, mit einem brennenden Körper berührt, verbrennt unter Bildung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Kohle.

Verwendung.

Methan könnte wegen seines niedrigen specifischen Gewichtes zur Füllung von Luftballons an Stelle von Wasserstoff Verwendung finden (S. 113); indessen verdankt doch das hier und da zu diesem Zwecke benutzte magere Leuchtgas seinen Auftrieb mehr dem Wasserstoffgehalte als seinem Methangehalte, der nur etwa 30 Prozent zu betragen pflegt.

Paraffine.

Die höheren Kohlenwasserstoffe der Methanreihe sind fest, besitzen die allgemeine Formel C_nH_{2n+2} und sind um so kohlenstoffreicher, je höher ihr Molekulargewicht ist; mit steigendem n weichen sie immer mehr von der Zusammensetzung des Methans (74,87 Prozent C, 35,13 Prozent H) ab und nähern sich in ihrer Zusammensetzung derjenigen des Äthylens (85,63 Prozent C, 14,37 Prozent H). Sie bilden einen wichtigen Bestandteil des amerikanischen Erdöls, während sie in den Erdölsorten der Alten Welt ganz fehlen oder doch nur in untergeordneter Menge vorkommen [1]). Sie finden Verwendung bei der Kerzen- und Zündholzfabrikation (S. 329).

Äthylen, C_2H_4.

Synonyma: *Ölbildendes Gas, Elayl, schweres Kohlenwasserstoffgas, Ätherin, Vinegas.*

Molekulargewicht C_2H_4 = 27,84. Schmelzpunkt — 169°. Siedepunkt 105°. Gasdichte (Luft = 1) 0,976 (berechnet 0,964). Prozentische Zusammensetzung: 85,63 Prozent Kohlenstoff, 14,37 Prozent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,1267 g und enthalten 202,4 ccm Wasserstoffgas neben 0,1084 g Kohlenstoff.

Vorkommen und Bildung.

Das Äthylen ist ein Bestandteil des Gasgemenges in den Kohlengruben und des Leuchtgases aus Holz, Harz und Steinkohlen, überhaupt gleich dem Methan ein Bestandteil der durch die trockene Destillation organischer Stoffe erhaltenen gasförmigen Produkte.

Darstellung.

Man erhält Äthylengas durch Erhitzen eines Gemenges von konzentrirter Schwefelsäure mit Alkohol:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH} - H_2O = \underset{\text{Äthylen}}{C_2H_4}.$$

1650 ccm Weingeist von 96 Prozent werden mit 1450 ccm konzentrirter Schwefelsäure gemischt, so viel reiner Seesand zugegeben, daſs ein dicker Brei entsteht und in einem Fünfliterkolben auf dem Gasofen erhitzt. Das unter starkem Aufschäumen entweichende Äthylengas ist mit viel Schwefeldioxyd verunreinigt und wird durch Waschen mit Wasser und mit konzentrirter Natronlauge gereinigt, dann mit konzentrirter Schwefelsäure getrocknet.

---

[1]) In Indien kommt jedoch auch sehr paraffinreiche Naphta vor.

Sehr reines Äthylen erhält man auch durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Äthylenbromid (vergl. S. 411) mit granulirtem Zink.

Eigenschaften.

Das Äthylen ist ein farbloses Gas von eigentümlichem Geruch, nur wenig leichter als atmosphärische Luft. Infolge seines viel höheren Molekulargewichtes unterscheidet es sich von dem Methan nicht nur durch seine gröfsere Gasdichte, sondern auch durch seine leichte Verdichtbarkeit. Äthylen läfst sich bereits bei 0° unter einem Drucke von kaum 45 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichten, deren Siedepunkt unter gewöhnlichem Drucke bei — 105°, unter 10 mm Druck bei — 150° liegt. Durch flüssige Luft abgekühlt, krystallisirt das Äthylen und schmilzt bei — 169° (Ladenburg). Das specifische Gewicht des flüssigen Äthylens ist sehr stark von der Temperatur abhängig und beträgt bei 0° kaum 0,4, beim Siedepunkte 0,57, beim Schmelzpunkte 0,66.

Äthylen giebt mit Sauerstoff und atmosphärischer Luft explosives Gasgemenge.

Mit einem brennenden Körper berührt, entzündet sich das Äthylen und brennt mit heller, leuchtender, unserer Kerzenflamme gleichender Flamme. Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemengt, giebt es bei einem gewissen Volumverhältnisse ebenfalls ein explosives Gemenge, und zwar bei dem Verhältnisse von 1 Volum Äthylengas und 3 Volumen Sauerstoff, oder 15 Volumen atmosphärischer Luft. Die Explosion ist mit Sauerstoff aufserordentlich heftig, und man hat sich daher vor zufälliger Vermengung dieser beiden Gase wohl zu hüten.

In Wasser ist das Äthylengas ziemlich löslich. Bei 0° absorbiren 100 ccm Wasser 25,6 ccm Gas, bei + 20° aber nur noch 14 ccm, das Gas kann daher bei seiner Bereitung über warmem Wasser aufgefangen werden.

Durch eine stark glühende Röhre geleitet, wird es unter Volumvermehrung in sehr dichte, schwarze Kohle und Wasserstoffgas zerlegt; eine ähnliche Zersetzung erleidet es, wenn man anhaltend elektrische Funken durch dasselbe schlagen läfst. Durch eine schwach glühende Röhre geleitet, wird es in Kohle und Grubengas zerlegt. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch beim Anzünden und Brennen des Gases. Es verbrennt dabei nicht unmittelbar zu Wasser und Kohlensäure, sondern zersetzt sich zunächst unter Bildung von Methan und Acetylengas, welches das Leuchten der Flamme bewirkt (siehe unten).

Verhalten zu Chlorgas.

Das Äthylengas wird in reichlicher Menge von Schwefelsäureanhydrid und von rauchender Schwefelsäure absorbirt, aber nur sehr langsam und schwierig von gewöhnlicher konzentrirter Schwefelsäure.

Bleibt es in der Kälte mit dem gleichen Volumen Chlorgas gemischt längere Zeit stehen, so vereinigt es sich mit dem Chlor zu einer flüchtigen, ölartigen Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Von dieser Eigenschaft hat es den älteren Namen ölbildendes Gas erhalten. Wird aber ein Gemenge von 100 ccm Äthylengas und 200 ccm Chlorgas

mit einer Flamme berührt, so verbrennt es mit rotem Feuer unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Chlorwasserstoff.

Äthylen ist ein ungesättigter Kohlenwasserstoff.

Das Äthylen entspricht der Konstitutionsformel $CH_2{=}CH_2$. Die beiden Kohlenstoffatome stehen in **doppelter Bindung** mit einander. Dies bedingt ein charakteristisches Verhalten des Äthylens und aller ihm verwandten Verbindungen gegen die **Halogene**. Das Äthylen vermag Halogene direkt zu addiren; mit Chlor bildet es das oben bereits erwähnte Öl der holländischen Chemiker (*dutch oil*), jetzt **Äthylenchlorid** genannt, eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 85°, mit Brom das Äthylenbromid (Siedepunkt 130°, Schmelzpunkt 9,5°):

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 = BrH_2C{-}CH_2Br;$$

mit Jod das Äthylenjodid, $JH_2C{-}CH_2J$ (Schmelzpunkt 82°).

Weingeist aus Äthylen.

Wie das Äthylengas sich aus Weingeist durch Wasserentziehung bildet, so läfst es sich auch unter Vermittelung von konzentrirter Schwefelsäure wieder mit Wasser zu Weingeist vereinigen. Nachdem man in den fünfziger Jahren des neunzehnten Jahrhunderts erkannt hatte, dafs das Äthylen in den fetten Gasen, welche bei der trockenen Destillation der Braunkohle und bei der Paraffindarstellung aus Braunkohlenteer in reichlicher Menge erhalten werden, zu hohen Prozentsätzen vorkommt, bemühte man sich um die Herstellung des sogenannten **Mineralspiritus**, d. h. um die synthetische Darstellung von Weingeist aus Äthylen. Die glatte Addition des Wassers an Äthylen bietet aber gewisse technische Schwierigkeiten, welche den Mineralspiritus gegenüber dem als landwirtschaftliches Nebenprodukt erhaltenen nicht konkurrenzfähig erscheinen liefsen, selbst wenn man als Ausgangsmaterial das damals fast völlig wertlose Äthylengas (Ölgas) der Paraffinfabriken wählte. Neuerdings hat man daran gedacht, Äthylen für Spiritus aus dem Acetylen, welches jetzt billig aus Calciumcarbid gewonnen werden kann, durch Reduktion herzustellen:

Mineralspiritus.

$$C_2H_2 + 2H = C_2H_4,$$

eine solche Reduktion stellt sich aber praktisch viel zu teuer.

Äthylenreihe.

Die Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe leiten sich vom Äthylen durch Ersatz seiner Wasserstoffatome durch Methyl ab. Sie besitzen die Zusammensetzung C_nH_{2n}. Dieselbe Zusammensetzung zeigen auch gesättigte Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Bindung, z. B. die **Naphtene**, welche einen wesentlichen Bestandteil des Erdöls der Alten Welt ausmachen. Alle diese Kohlenwasserstoffe haben dieselbe prozentische Zusammensetzung wie das Äthylen (85,63 Prozent Kohlenstoff, 14,37 Prozent Wasserstoff). Entsprechend ihrem höheren Kohlenstoffgehalte besitzen sie eine höhere Leuchtkraft, als die in dem amerikanischen Petroleum vorherrschenden Paraffine, bedürfen aber zur rufsfreien Verbrennung eines stärkeren Luftzutritts. Ihre Kapillaritätskonstante ist höher als diejenige der Paraffine; daher steigt das

Naphtene.

Erdöl von Baku schneller in dem Dochte in die Höhe und nährt die Flamme besser als das amerikanische Öl.

Acetylen, C_2H_2.

Synonyma: Äthin; Klumegas; Intensivleuchtgas.

Molekulargewicht $C_2H_2 = 25,54$. Dichte (Luft = 1) 0,9056. Prozentische Zusammensetzung: 92,26 Prozent Kohlenstoff, 7,74 Prozent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,1170 g und enthalten rund 100 ccm Wasserstoffgas neben 0,1080 g Kohlenstoff.

Bildung und Vorkommen. Das Acetylen ist ein Bestandteil der Produkte der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases, findet sich auch in kleinen Mengen im Leuchtgase, und in etwas gröſserer in dem äthylenreichen Ölgase. Es bildet sich ferner bei der Zersetzung vieler Metallverbindungen des Kohlenstoffs (Carbide) durch Wasser oder durch verdünnte Säuren.

Darstellung. Zur Darstellung des Acetylens zersetzt man technisches Calciumcarbid CaC_2 mit Wasser:

$$CaC_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Bei der Einwirkung von Wasser auf Calciumcarbid tritt eine sehr erhebliche Erhitzung ein, die Zersetzung verläuft meist auſserordentlich stürmisch und ist daher nicht ganz leicht zu reguliren. Eine gleichmäſsige und dabei doch sehr reichliche Gasentwickelung erzielt man in dem auf S. 284 für die Darstellung von Salzsäuregas beschriebenen Apparate (Fig. 139). Will man in diesem Apparate Acetylen darstellen, so füllt man die Kugel des Kipp'schen Apparates mit Calciumcarbid, wobei die Carbidstücke aber nicht direkt auf der Glaswandung aufliegen dürfen, da sie sonst durch die Reaktionswärme den Apparat zum Zerspringen bringen würden. Das Unterlegen einer nicht zu dünnen Gummischeibe genügt, um dies zu verhüten. Dann füllt man in den zusammengestellten Apparat so viel Salzwasser, daſs das Carbid noch nicht davon benetzt wird, und läſst nun aus dem Trichterrohre *T* Salzlösung zutropfen. Die Salzlösung wirkt auf das Carbid weniger heftig ein als reines Wasser; noch gleichmäſsiger geht die Entwickelung mit einer 20- bis 30 prozentigen Zuckerlösung oder mit verdünntem Weingeist von statten.

Apparat von Bucher. Ein wirklich reines Acetylengas läſst sich jedoch in derartigen Tropfapparaten überhaupt nicht erreichen, da infolge der Abwesenheit überschüssigen Wassers sich dem Gase Ammoniak und Schwefelwasserstoff beimischen und, namentlich bei gröſseren Apparaten, infolge der starken Erhitzung auch Benzol und teerige weitere Polymerisationsprodukte des Acetylens auftreten, worunter namentlich die Leuchtkraft erheblich leidet. Zur technischen Darstellung des Acetylens giebt man daher solchen Apparaten den Vorzug, bei welchen das Carbid in einen groſsen Überschuſs kalten Wassers eingeführt wird, wobei für Beseitigung des sich bildenden Kalkschlammes Sorge zu tragen ist. In hervorragendem Maſse genügt diesen Bedingungen der Apparat von P. Bucher (Figur 179 und 180). Nachdem das Carbid in groben Stücken in die durchlochte Büchse *f* eingeführt ist, setzt man den Deckel auf und legt die Büchse *f* mit den verlängerten Enden ihrer Achse in die Spiralkrümmungen der knieförmig gebogenen eisernen Arme *x* ein, welche vermittelst einer Kurbel *k* um die Achse *z* drehbar sind. Durch Drehen dieser Kurbel gelangt die Büchse *f* unter Wasser und befindet sich, nachdem die darin enthaltene Luft ins Freie gelangt ist, unter dem

dachförmigen Hohlraum *c*, in dem sich das nunmehr entwickelte Acetylengas sammelt, um weiter durch das Rohr *r* einem Gasbehälter zugeführt zu werden.

Reinigung. Das so gewonnene Acetylen enthält nur noch Spuren von Ammoniak und von Schwefelwasserstoff; aber eine sehr lästige und für die Leuchtkraft

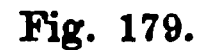
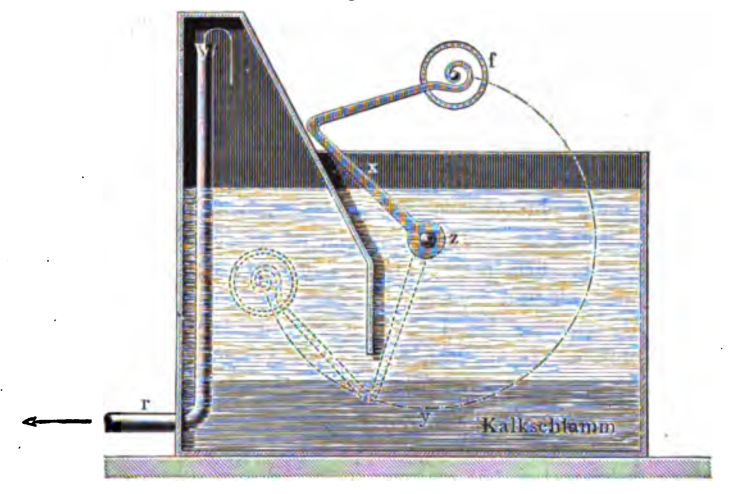


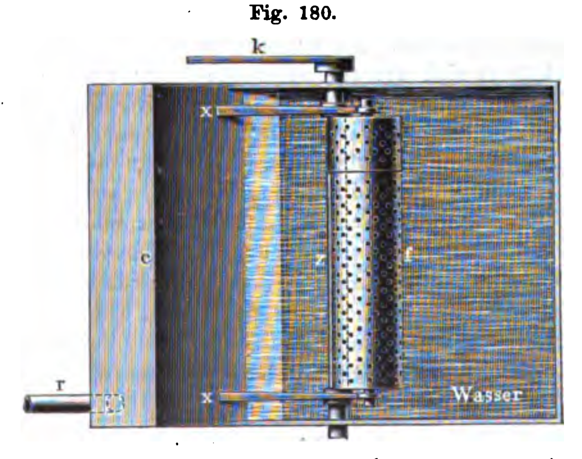
Fig. 179.



Acetylenentwickler nach Bucher (Seitenansicht).

schädliche Verunreinigung ist der Phosphorwasserstoff, den man dem vollständig abgekühlten Gase durch ein hinter dem Gasbehälter ein-

Fig. 180.



Acetylenentwickler nach Bucher (Ansicht von oben).

geschaltetes kleines Gefäfs mit lockerem, trockenem Chlorkalk entzieht. Dem Chlorkalk, wie dies bei der aus Eisenhydroxyd bestehenden Leuchtgasreinigungsmasse früher üblich war, zur Auflockerung Sägespäne zuzusetzen,

ist natürlich ganz unzulässig, da feuchter Chlorkalk sich mit der Ligninsubstanz zersetzt unter Entwickelung von Chlormonoxyd, welches mit Acetylen ein explosives Gasgemenge giebt.

Physikalische Eigenschaften.

Acetylen ist ein farbloses Gas von eigenartigem Geruch; der Geruch des reinen Gases ist nicht unangenehm, der des phosphorwasserstoffhaltigen ist es natürlich in hohem Grade (vergl. S. 341). Das Gas läfst sich ungefähr unter den gleichen Bedingungen wie Kohlendioxyd verflüssigen; der dazu erforderliche Druck beträgt bei 0° nur $21^1/_2$ Atmosphären. Dem entsprechend liegt der kritische Punkt des Acetylens etwas höher, als derjenige des Kohlendioxyds, nämlich bei 37°; der kritische Druck beträgt dabei 67 Atmosphären. Das specifische Gewicht des flüssigen Acetylens beträgt 0,45 bei 0°. Das stark komprimirte Gas giebt ein Absorptionsspektrum, welches sich namentlich durch drei Linien im Orange auszeichnet (Baccei). Das Verhältnis der specifischen Wärmen (S. 41) beträgt 1,26; ähnlich wie bei Stickoxydul, Ammoniak und Schwefeldioxyd.

Löslichkeit.

Das Acetylengas ist bei Zimmertemperatur ungefähr in dem gleichen Volumen Wasser löslich, es wird daher in Gasbehältern über Salzwasser aufbewahrt. Organische Flüssigkeiten (Chloroform, Benzol, Weingeist, Eisessig, Amylalkohol) lösen das Acetylen noch bedeutend leichter. Ein hervorragendes Lösungsmittel für Acetylen ist aber das Aceton, welches bei 15° unter gewöhnlichem Drucke sein 25 faches Volumen Acetylen aufnimmt. Da die Löslichkeit des Gases nahezu dem Drucke proportional ist, so nimmt ein Liter Aceton bei 12 Atmosphären Druck etwa 300 Liter Acetylengas auf.

Chemische Eigenschaften.

In seinen chemischen Eigenschaften erinnert das Acetylen sehr an einige Verbindungen des Stickstoffs, welche 2 Atome Stickstoff in mehrfacher Bindung enthalten. Im Gegensatze zu dem Methan und dem Äthylen verhält es sich wie eine schwache Säure; seine Wasserstoffatome sind durch Metalle ersetzbar. So wird das Silber und das Quecksilber weifs, das einwertige Kupfer rotbraun gefällt, wenn man in ihre Lösungen Acetylengas einleitet. Aufserdem besitzt das Acetylen, wenigstens im komprimirten Zustande, noch eine andere aufserordentlich merkwürdige Eigenschaft, die ebenfalls an einige Verbindungen (untersalpetrige Säure, Diazoverbindungen, Stickwasserstoffsäure) erinnert, welche 2 Atome Stickstoff in mehrfacher Bindung enthalten: es ist explosiv, d. h. es vermag sich unter dem Einflusse von Schlag, Stofs, elektrischen Funken und namentlich unter dem Einflusse einer Knallquecksilberzündung spontan unter Licht- und Wärmeentwickelung in seine Bestandteile zu zersetzen:

$$C_2H_2 = 2C + H_2.$$

Explosivität komprimirten Acetylens.

Es liefert dabei sein gleiches Volumen an Wasserstoffgas. Da sich dieses Wasserstoffgas als ein vollkommenes Gas (S. 24) bei gewöhnlicher Temperatur nicht zur Flüssigkeit verdichten läfst (S. 108), so sind Gefäfse mit flüssigem Acetylen aus demselben Grunde gefährlich, wie Gefäfse

mit flüssigem Schwefelwasserstoffgas; selbst wenn die Zersetzung des flüssigen Acetylens nicht explosionsartig, sondern allmählich erfolgt, mufs sie durch den entwickelten Wasserstoffdruck schliefslich zur Zertrümmerung des Gefäfses führen. Gasförmiges Acetylen ist nur dann explosiv, wenn es unter starkem Drucke steht; bei einem Drucke von 2 Atmosphären gelingt es noch, die durch eine kräftige Knallquecksilberexplosion eingeleitete Zersetzung auf das Acetylengas zu übertragen; unter gewöhnlichem Atmosphärendruck und auch unter einem Drucke von $1^1/_4$ Atmosphären ist dies durchaus nicht mehr möglich; es tritt eine lokale Kohleabscheidung ein, aber die Explosionswelle pflanzt sich in dem Gase nicht mehr fort. Beimengungen anderer Gase, z. B. von Äthylen- oder Ölgas, machen das Acetylen auch bei höheren Drucken unempfänglich gegen Knallquecksilberzündungen und andere starke Erschütterungen. Auch die hochprozentigen Lösungen des Acetylens in Aceton sind nicht zur Explosion zu bringen.

Verbrennungswärme des Acetylens.

Bei der spontanen Zersetzung des Acetylens, die auch beim Durchleiten des Gases durch glühende Röhren stattfindet, tritt Wärmeentwickelung ein. Dieser Umstand erhöht auch die Verbrennungswärme des Acetylens, welche für das Molekül den hohen Wert von 310 Kalorien annimmt (Wasserstoff liefert 69, Kohlenoxyd 68 Kalorien). Läfst man das Acetylen, ohne es mit überschüssigem Sauerstoff zu mischen, an der Luft verbrennen, so tritt ein merkwürdiger Umstand auf, welcher die Wärmeerzeugung stark verringert: ein erheblicher Teil der in dem Acetylenmolekül schlummernden Energie wird in Lichtenergie übergeführt. Auch die spontane Zersetzung des Acetylens in Kohlenstoff und Wasserstoff ist von sehr starker Lichtentwickelung begleitet.

Direkte Umwandlung chemischer Energie in Lichtenergie.

Eine unter ganz schwachem Drucke brennende Acetylenflamme ist rötlich trübe und entsendet an ihrer Spitze beständig zarte Rufshäutchen in die Luft; sobald man aber das Gas unter starkem Drucke ausströmen läfst, ist die Flamme sehr hell, völlig rufsfrei und blendendweifs. Gmelin giebt bereits an, dafs Klumegas mit sehr hellleuchtender Flamme brennt, ähnlich wie Ölgas. Die aufserordentliche Ähnlichkeit des Acetylengases mit dem Ölgase liegt darin, dafs beide Produkte nur in ganz schmal ausgeschnittenen Flachbrennern gebrannt werden können. Der Brenner, aus dem das Acetylen mit heller Flamme brennt, gebraucht nur den zwanzigsten Teil des gewöhnlich gebräuchlichen Gasbrenners, der im Durchschnitt etwa 150 Liter (5 Kubikfufs) Gas in der Stunde verbraucht. Er ist so schmal, dafs er vom Leuchtgas nur 7 bis 8 Liter ($^1/_4$ Kubikfufs) in der Stunde durchläfst. Andererseits ist es nicht möglich, aus den gewöhnlichen Gasbrennern das Acetylen zu brennen, es lassen sich schon beim Ölgas die gewöhnlichen Brenner nicht benutzen. Nun kommt hinzu, dafs die nicht rufsende Flamme des Acetylens nur erzeugt werden kann, wenn wir einen stärkeren Gasdruck haben, als bei Leuchtgas. Einmal ist dieser stärkere Gasdruck schon aus rein theoretischem Grunde notwendig, nämlich während Leuchtgas auf Luft bezogen etwa das halbe Gewicht der Luft hat, hat das Acetylen ungefähr dasselbe specifische Gewicht wie die Luft, und nach dem durch Bunsen bekannt gewordenen Gesetze der Ausströmungsgeschwindigkeiten der Gase mufs das Acetylen unter gleichem Drucke langsamer ausströmen, und zwar würden sich diese Aus-

strömungsgeschwindigkeiten des Acetylengases zu Leuchtgas verhalten wie $1 : \sqrt{2}$.

Aber abgesehen davon, braucht man noch einen Überdruck bei Acetylen. Man mufs es mit noch gröfserer Geschwindigkeit ausströmen lassen, als das Leuchtgas, wenn die Leuchtkraft der Acetylenflamme zur vollen Wirkung kommen soll. Druckänderungen wegen der Höhe des Rohrnetzes treten beim Acetylen nicht ein, da sein specifisches Gewicht sich von demjenigen der Luft nur wenig unterscheidet.

Wenn wir ein gutes Leuchtgas, das 5000 bis 6000 Kalorien pro Kubikmeter ergiebt, mit Acetylen mischen, so finden wir eine erhebliche Vermehrung der Leuchtkraft. Das ist aber nur bei bereits gutem Gase der Fall. Wenn wir ein Gas anwenden, das vorwiegend aus Wasserstoff oder Kohlenoxydgas besteht, die beide gar nicht leuchten, so brauchen wir unverhältnismäfsig viel Acetylen, um ein gut leuchtendes Gas zu erzielen.

Wenn man z. B. schlechtes Leuchtgas, das den gewöhnlichen Anforderungen einer Leistungsfähigkeit von mindestens 16 Kerzen bei 5 Kubikfufs stündlichem Verbrauch nicht entspricht, sondern nur 13 Kerzen ergiebt, durch Zusatz von Acetylen auf die um 4,3 Kerzen höhere Leuchtkraft von 17,3 Kerzen bringen will, bedarf es nach Lewes einer Zugabe von 4 Prozent Acetylen. Diese 4 Prozent oder 0,2 Kubikfufs Acetylen entwickeln aber, für sich verbrannt, eine Stunde lang 9,6 Kerzen Leuchtkraft. Man kommt also wesentlich billiger weg, wenn man Acetylengas für sich verbrennt, entweder rein oder in einer Mischung mit Ölgas (Fettgas). Diese Mischung dient z. B. zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen.

Die Explosivität einer Mischung von Acetylengas mit Luft fängt an, wenn man ein Volumen des Gases mit wenigstens $1^1/_4$ Volumen Luft gemischt hat, erreicht ihr Maximum bei 12 Volumen Luft und hört auf, wenn das Gas mit 20 Volumen oder noch mehr Luft gemischt ist. In der geeigneten Mischung mit Luft explodirt das Acetylengas erheblich stärker als Leuchtgas.

Konstitution des Acetylens.

Die hohe chemische Energie des Acetylens, welche sich in seiner grofsen Verbrennungswärme und in seiner Explosivität zeigt, findet ihre Erklärung durch die eigenartige Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs, welche an diejenige der Diazoverbindungen (S. 145 und 175) erinnert. Während bei dem Methan alle vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms mit Wasserstoff gesättigt sind, ist das Acetylen, in noch viel höherem Mafse wie das Äthylen, als eine ungesättigte Verbindung zu bezeichnen. Jedes seiner beiden Kohlenstoffatome ist nur mit einem einzigen Wasserstoffatom verbunden und wir müssen daher zwischen den beiden Kohlenstoffatomen eine dreifache Bindung annehmen:

$$CH \equiv CH.$$

Dem entsprechend vermag das Acetylen vier Atome Chlor, Brom, Jod oder Wasserstoff zu addiren.

Polymerisation des Acetylens.

Die geringe Stabilität der dreifachen Kohlenstoffbindung des Acetylens ergiebt sich unter Anderem auch daraus, dafs sich das Gas beim Erhitzen polymerisirt. Dabei bildet sich aus drei Molekülen Acetylen ein Molekül Benzol C_6H_6 nach der Gleichung:

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6;$$

daneben entsteht immer auch Naphtalin $C_{10}H_8$. Das Benzol siedet bei 79° und schmilzt bei + 3°, hat eine Molekularwärme von $37^1/_2$

(Naphtalin $51^1/_2$, Metalle und permanente Gase 6,4), ist sehr flüchtig und leicht löslich in gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Bei der Erhitzung verwandelt es sich teilweise in Acetylen zurück und seine Anwesenheit ist daher ebenfalls sehr wichtig für die Leuchtkraft von Gasen. Das Steinkohlengas verdankt seine Leuchtkraft im wesentlichen dem Gehalte an Benzol; man bestimmt das Benzol im Leuchtgase durch Abkühlen auf niedere Temperatur (— 20° oder besser — 80°) und Wägen des auskrystallisirten Benzols.

Benzol im Leuchtgas.

Geschichte des Leuchtgases

Dafs bei der Zersetzung der Steinkohle durch Hitze ein brennbares Gas auftritt, fand Becher 1680 und Clayton 1739; die ersten Versuche, diese Thatsache praktisch zu verwerten, wurden 1786 von Lord Dundonald gemacht. Der eigentliche Erfinder der noch heute gebräuchlichen Apparate zur Leuchtgaserzeugung aus Steinkohlen ist aber Murdoch (1792 bis 1796) und sein Schüler Clegg. 1798 wurde die Boulton-Watt'sche Spinnerei in London mit Gas beleuchtet, 1812 wurde das Gas in London bereits zur Strafsenbeleuchtung angewendet. In Paris wurde die Gasbeleuchtung 1815 einzuführen begonnen, in Deutschland waren die ersten grofsen Städte, in denen die Gasbeleuchtung eingeführt wurde, Berlin und Leipzig. Lampadius hatte aber schon 1811 Freiberg mit Steinkohlengas beleuchtet.

und Acetylens.

Das Acetylen wurde im Jahre 1836 entdeckt. Bei der Bereitung des Kaliums aus Ätzkali und Kohle bildet sich als Nebenprodukt Kaliumcarbid (vergl. bei Kalium), welches mit Wasser Acetylen entwickelt. Weil dieses Gas somit als Nebenprodukt bei der Kaliumbereitung gewonnen war, so nannte man es Klumegas. Denn durch Umstellung der Buchstaben des Wortes Kalium ergiebt sich das Wort Klumia, welches zu Klume abgekürzt wurde. Später hat sich der Name Acetylen dafür eingebürgert.

Wöhler erhielt das Klumegas oder Acetylengas auf einem neuen Wege, nämlich durch Einwirkung von Wasser auf das von ihm entdeckte Calciumcarbid, eine Kohlenstoffverbindung des Metalles der Kalkerde. Obwohl das Verfahren von Wöhler zur technischen Darstellung des Calciumcarbids gänzlich ungeeignet war, so haben doch im Laufe der Jahre die Carbide der Alkalierdmetalle bei der Erzeugung und Verwertung des Acetylens eine sehr wichtige Rolle gespielt.

So lange man vom metallischen Calcium ausging, wie der deutsche Entdecker des Calciumcarbids, war an eine technische Verwertung nicht zu denken. Leichter zugänglich wurde aber dieses Produkt durch die Arbeiten der französischen Forscher Maquenne, Travers und Moissan. Während Maquenne und Travers metallisches Magnesium zu Hülfe nahmen, ging Moissan 1892 zufällig von billigen Materialien aus, indem er in seinem kleinen elektrischen Ofen Ätzkalk und Kohle zusammenschmolz, die nach der Gleichung $CaO + 3C = CaC_2 + CO$ reagiren. Aber Moissan ahnte selbst nicht, dafs er mit dieser Reaktion die technische Methode der Herstellung des Acetylens entdeckt hatte. Es ist eine eigentümliche Verknüpfung der Nationen, dafs der Körper, der von einem Deutschen entdeckt war, und dessen ausgiebige Darstellungsmethode von einem Franzosen gefunden wurde, in Amerika zum ersten Male technisch dargestellt wurde (vergl. bei Calciumcarbid). Willson gebührt das unbestreitbare Verdienst, nachgewiesen zu haben, dafs sich Acetylen aus auf elektrischem Wege erzeugtem Calciumcarbid zu einem erstaunlich billigen Preise herstellen läfst. 1894 suchte er in Gemeinschaft mit Dickerson die Acetylenbeleuchtung einzuführen. Die Weiterentwickelung dieser Industrie ist namentlich der deutschen Apparatentechnik zu danken.

Verwendung.

Das Acetylen findet eine sehr vielseitige Verwendung als Energiequelle, speciell zur Erzeugung von Lichtenergie, aber auch als Intensiv-

heizgas für Gasmotoren und für Auerbrenner. Ferner dient das Acetylen in der analytischen Chemie zweckmäfsig zur Fällung des Kupfers aus seinen Lösungen. Zum Nachweis des Acetylens bedient man sich einer 2 prozentigen Lösung von Cuprinitrat (1 g), welche man mit Hydroxylaminsalz (3 g) und 20 prozentigem Ammoniak (4 ccm) versetzt hat (Ilosvay). Bezüglich der quantitativen Bestimmung des Acetylens vergl. bei Calciumcarbid.

Nachweis.

Physiologische Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe.

Während das Methan physiologisch indifferent ist, hat das Äthylen und das Acetylen, in gröfserer Menge der Atemluft beigemengt, berauschende und betäubende Eigenschaften. Die Wirkungen pflegen aber in frischer Luft schnell zu verschwinden und sind nicht zu vergleichen mit den verhängnisvollen Wirkungen des Kohlenoxyds. Die giftigen Eigenschaften unreinen Acetylens sind wohl wesentlich auf Rechnung des Phosphorwasserstoffs zu setzen, der aber wegen seines knoblauchartigen Geruches nicht leicht freiwillig eingeatmet wird.

Theorie der Flamme.

Theorie der Flamme.

Grubengas und Äthylengas sind Bestandteile des Leuchtgases aus Holz, Steinkohlen, Harz u. s. w. Dieselben Gase werden auch bei der trockenen Destillation organischer Körper und bei ihrer allmählichen Verbrennung, wie dieselbe in unseren Lampen und Kerzen stattfindet, gebildet. Verbrennung an der Luft ist bekanntlich Oxydation unter Licht- und Wärmeentwickelung. Die Bestandteile unserer Leuchtstoffe und der Materialien zur Bereitung von Leuchtgas sind vorzugsweise Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Verbrennen sie, so wird in letzter Instanz ihr Kohlenstoff zu Kohlensäure und ihr Wasserstoff zu Wasser oxydirt; allein bevor diese Endprodukte gebildet werden, bilden sich, namentlich bei unvollkommenem Luftzutritt, verschiedene intermediäre Produkte, worunter eben die Kohlenwasserstoffe, und von der Gegenwart derartiger brennbarer Gase ist die Verbrennung organischer Körper mit Flamme abhängig.

Wenn ein Körper bei seiner Verbrennung weder brennbare Gase liefert, noch selbst durch die bei der Verbrennung erzeugte Hitze gasförmig wird, so kann er nicht mit Flamme brennen, er wird nur glühen. Dies ist bei der Kohle und dem Eisen der Fall. Die Kohle verflüchtigt sich bei keiner bekannten Temperatur, und die durch die Verbrennung der Kohle bei nicht zu hoher Temperatur (vgl. S. 403) gebildete Kohlensäure ist kein brennbares, sie ist ein vollständig verbranntes Gas; das bei der Verbrennung des Eisens, eines feuerbeständigen Körpers, gebildete Eisenoxyduloxyd ist ebenfalls ein feuerbeständiger, starrer Körper. Dagegen brennen alle entzündlichen Gasarten mit Flamme, sowie alle Körper, welche entweder bei der durch ihre Verbrennung erzeugten Hitze selbst gasförmig werden, oder gasförmige, noch weiter brennbare intermediäre Verbrennungsprodukte liefern. Der Wasserstoff, als ein brennbares Gas, brennt mit Flamme, ebenso aber auch der Phosphor und der Schwefel, weil diese letzteren Körper bei ihrer Verbrennung selbst gasförmig werden; das Zink, ein flüchtiges Metall, brennt mit Flamme, nicht weil es der geschmolzene oder flüssige Teil desselben ist, welcher brennt, sondern der durch die Hitze in Gas verwandelte. Öl, Talg, Holz brennen

mit Flamme, weil sich beim Erhitzen dieser Leuchtstoffe brennbare Gasarten entwickeln, worunter namentlich Grubengas und Äthylengas. Der Unterschied zwischen einem Körper, der beim Brennen blofs glüht, und einem anderen, welcher mit Flamme brennt, besteht also nur darin, dafs im ersteren Falle ein starrer Körper, im letzteren aber ein entwickeltes Gas brennt.

Glühende, reine Gase brennen mit wenig sichtbarer, schwach leuchtender Flamme; so ist die reine Wasserstoffgasflamme kaum sichtbar, und die des Weingeistes im Sonnenlichte vollkommen unsichtbar.

Da jede Flamme ein brennendes Gas ist, so ist jede Beleuchtung am Ende Gasbeleuchtung. Das der eigentlichen Gasbeleuchtung Eigentümliche liegt daher nur darin, dafs bei der Kerzen- und Lampenbeleuchtung in dem brennenden Teile des Dochtes das Leuchtgas erzeugt und beinahe in demselben Augenblicke hier auch verbrannt wird, während bei der Gasbeleuchtung die Erzeugung und die Verbrennung des Gases nach Ort und Zeit geschieden sind.

An einer Kerzenflamme (Figur 181) kann man drei Teile unterscheiden: einen inneren Teil *aa'*, den K e r n, der dunkel ist und so gut wie nicht leuchtet; er enthält die gas- und dampfförmigen Zersetzungsprodukte der durch den Docht aufgesogenen Leuchtstoffe; eine diesen Kern umgebende stark l e u c h t e n d e H ü l l e *efg*, in welcher die teilweise Verbrennung der im Kern aufsteigenden Gase vor sich geht; vom Äthylengase, sowie von den dampfförmigen Kohlenwasserstoffen verbrennt hier vorzugsweise der leichter verbrennliche Wasserstoff, wobei intermediär Acetylen gebildet wird, welches sich unter intensiver Lichtentwickelung wieder zersetzt und dadurch das Leuchten dieses Teiles der Flamme bedingt. In dem äufsersten und dritten Teile der Flamme, dem sogenannten S a u m e *bcd*, wo der Sauerstoff der atmosphärischen Luft von allen Seiten zutritt, findet die vollständige Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs statt. Dieser Teil der Flamme leuchtet deshalb auch wenig, ist aber am heifsesten.

Fig. 181.



Durchschnitt einer Kerzenflamme.

a a' *dunkler Kern;* e f g *leuchtende Zone;* b c d *blauer Saum.*

Theorie des Leuchtens.

H. D a v y hat die Theorie aufgestellt, dafs das Leuchten der Flamme bedingt sei durch das Vorhandensein fester, glühender, nicht flüchtiger Partikelchen in der Flamme. Diese Theorie des Leuchtens der Flammen ist aber nicht für alle Fälle zutreffend. So brennen z. B. Arsen und Antimon im Chlorgase mit leuchtender Flamme, obgleich die Verbrennungsprodukte, in diesem Falle Chlorarsen und Chlorantimon, in der Hitze dampfförmig sind. Die Leuchtkraft und die Temperatur eines brennenden Gases wird auch durch seine Dichtigkeit wesentlich beeinflufst. So brennt Wasserstoff u n t e r s t a r k e m D r u c k e mit hell leuchtender Flamme, während umgekehrt Kerzen auf dem Montblanc (sonach unter sehr vermindertem Luftdrucke) mit sehr geringer Helligkeit brennen. Andererseits kann Verminderung der Leuchtkraft nicht nur die Folge gesteigerter Oxydation sein, sondern sie kann auch durch Beimischung indifferenter Gase und Dämpfe: der Kohlensäure, des Stickstoffs, des Chlorwasserstoffs, ja selbst des Wasserdampfes, und

die dadurch bedingte Verdünnung und Abkühlung hervorgerufen sein. Wir haben also festzuhalten, daſs nur ganz bestimmte, mit groſser Energie verlaufende chemische Prozesse, wie z. B. die Spaltung des Acetylenmoleküls, des Phosphor- und des Arsenmoleküls eine erhebliche Ausbeute an Lichtenergie liefern und daſs für die leuchtende Flamme praktisch das Acetylen und das ihm nahe verwandte Benzol die wesentlichsten Lichtquellen sind.

Farbige Flammen.

Eine sehr merkwürdige Eigenschaft besitzt die durch Mischung von Luft mit einem brennbaren Gase erhaltene heiſse, nichtleuchtende Flamme, wie wir sie an jedem Bunsenbrenner (vergl. S. 428) beobachten. Mit Hülfe einer solchen nichtleuchtenden Flamme kann man nicht nur feste unschmelzbare Substanzen zu lebhafter Lichtemission bringen (Auerlicht), sondern man kann der an sich nichtleuchtenden Bunsenflamme auch durch Einbringen von verdampfenden Metallen oder Metallsalzen eine bestimmte Färbung erteilen. In diesem Falle lösen die in der Bunsenflamme vor sich gehenden chemischen Prozesse anscheinend in den Metallatomen Schwingungen aus, welche in ihrem Rhythmus mit dem Rhythmus gewisser Lichtwellen übereinstimmen und daher auf den Lichtäther übertragen werden. Da die Art dieser Schwingungen von der Natur des erregten Atoms abhängig ist, so zeigt ein derartiges Licht (im Gegensatze zu weiſsem Glühlicht) eine ganz bestimmte Farbe, die für die Natur des Atoms charakteristisch ist. Im Spektrum zeigen sich dann eigentümliche helle, scharf begrenzte Linien.

Spektroskop.

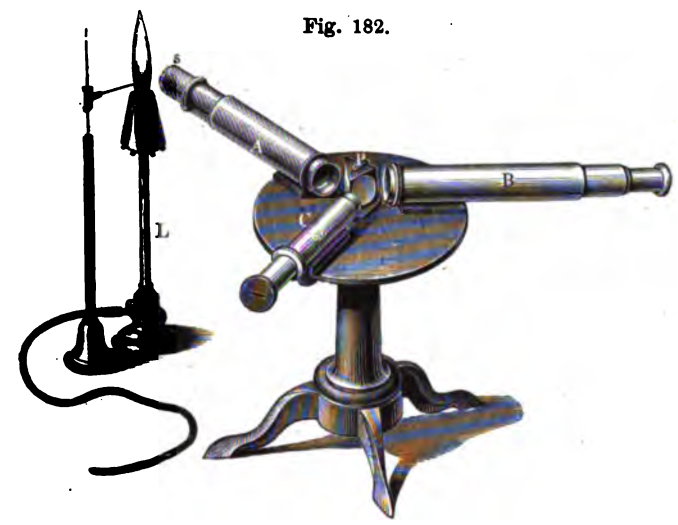
Zur Beobachtung farbiger Flammen (Spektralanalyse) benutzt man das Spektroskop (Figur 182 und 183).

Auf der Mitte der kreisförmigen Platte (Figur 182) ist das Prisma *P* befestigt. *B* ist das (astronomische) Beobachtungsrohr, *A* ist ein Fernrohr, dessen Okular herausgenommen und durch einen senkrechten Spalt ersetzt ist, dessen Breite durch eine Schraube regulirt werden kann. Durch diesen Spalt treten die Strahlen der Flamme, die hinter demselben mit einer Bunsen'schen Gaslampe hervorgerufen wird, in deren nichtleuchtenden Teil man an der Öse eines Platindrahtes die Substanzen bringt, deren Flammenspektrum untersucht werden soll. Das Rohr *C* trägt die photographische Abbildung einer Millimeterskala, die mit Stanniol so weit gedeckt ist, daſs nur der schmale Streifen, auf dem die Teilstriche und die Zahlen sich befinden, sichtbar ist. Diese Skala wird durch eine dicht dahinter aufgestellte Lampenflamme erleuchtet. Die Achsen der Rohre *B* und *C* gehen auf die Mitte der einen Prismenfläche und sind gegen diese gleich geneigt, die Achse von *A* geht auf die Mitte der anderen Prismenfläche. Infolge dieser Stellung erscheinen die durch Brechung des von *A* kommenden, gefärbten Lichtes entstehenden Spektra, und das durch totale Reflexion entstehende Spiegelbild der in *C* befindlichen Skala an einem und demselben Orte, so daſs die Stellung und gegenseitige Entfernung der Spektrallinien unmittelbar auf der Skala abgelesen werden können. Die Flammenspektra sind dadurch charakterisirt, daſs die Linien darin eine unveränderliche, bestimmte Lage haben.

Zwei verschiedene Spektren können mittels der durch Figur 183 erläuterten Einrichtung über einander gleichzeitig dargestellt und verglichen werden. Vor der unteren Hälfte des Spaltes befindet sich nämlich das Vergleichsprisma *ab*, durch welches man vermöge totaler

Reflexion von der Seite her Licht einfallen läfst. Durch die obere Hälfte des Spaltes fällt dagegen Licht von einer anderen Lichtquelle direkt ein.

Fig. 182.



Spektroskop.
A *Spaltrohr für den Lichteintritt;* B *Beobachtungsfernrohr;* C *Skalenrohr.*

Das Spektroskop dient in der analytischen Chemie, wo es die Erkennung von vielen Elementen selbst in äufserst geringen Mengen gestattet. Cäsium, Rubidium, Thallium, Indium sowie die Edelgase (S. 208) sind durch das Spektroskop entdeckt worden, seitdem Bunsen und Kirchhoff im Jahre 1859 die Spektralanalyse begründet haben. Die gelbe Flamme des Natriums gestattet noch $^1/_{3\,000\,000}$ mg Natrium zu erkennen, und wir haben auf S. 213 gesehen, dafs die Intensität des Heliumspektrums eine noch erheblich gröfsere als diejenige des Natriumspektrums ist. An derselben Stelle ist bereits besprochen worden, in welcher Weise man die Heliumatome zur Lichtemission bringt: man bedient sich bei dem Helium wie bei allen anderen Gasen nicht der chemischen Erregung durch die Bunsenflamme, sondern der elektrischen Erregung im Plückerrohr.

Fig. 183.



Spalt mit Schraube und Vergleichsprisma für das Spektroskop.

Der Laie kennt die Röhren, in welchen verdünnte Gase durch elektrische Entladung zur Lichtemission angeregt werden, in phantastischen Formen als Geifsler'sche Röhren. Das Plückerrohr ist ein ebensolches Rohr, aber von rationeller Form (vergl. die Abbildung auf S. 210): die Verengerung des Rohres in seiner Mitte bewirkt hier eine für die Beobachtung im Spektroskop sehr willkommene Lichtkonzentration.

Auch bei den Metallen benutzt man mitunter statt der chemischen Erregung in der Bunsenlampe die elektrische Erregung (Funkenspektrum). Die Funkenspektra sind zum Teil aufserordentlich linienreich (z. B. beim Eisen). Durch die Spektralanalyse läfst sich auch mit grofser Wahrscheinlichkeit die Zusammensetzung der Sonne und aller anderen Himmelskörper, welche uns eigenes Licht zusenden, bestimmen, indem wir auf ihnen eine mehr oder minder grofse Anzahl der uns durch ihr irdisches Vorkommen bekannten Elemente wiederfinden.

Auch zusammengesetzte Stoffe können spektroskopisch untersucht werden, wenngleich freilich hier die Resultate meist bei weitem nicht so scharf sind, wie bei der spektroskopischen Elementaranalyse. Ein kontinuirliches Spektrum, welches eine gewöhnliche Beleuchtungsflamme liefert, erleidet oft ganz charakteristische Veränderungen, wenn man zwischen die Flamme und den Spektralapparat Lösungen gefärbter Stoffe, z. B. Blut, in Glasgefäfsen in nicht zu dicker Schicht einschaltet. Man beobachtet dann nämlich kein kontinuirliches Spektrum mehr, sondern an einzelnen Stellen desselben dunkle Streifen (Absorptionsstreifen, Spektralbänder), welche durch Lichtabsorption der Lösung hervorgerufen werden. Diese Streifen sind durch ihre Zahl, Breite, Begrenzung, und durch ihre unveränderliche Lage für die betreffenden Farbstoffe charakteristisch, und so wie dies auch für die hellen Linien der Spektra glühender Gase und Dämpfe gilt, kann auch ihre Lage durch Vergleichung mit der Lage der Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspektrums genau bestimmt werden. Auch farblose Lösungen, wie solche von Didym- und Erbiumsalzen, geben zuweilen Absorptionsbänder.

Absorptionsbänder.

Das farbige Licht, welches die Elementaratome in der Flamme zum Teil sehr reichlich emittiren, findet Verwendung in der Feuerwerkerei. Man benutzt namentlich die dem Natrium (gelb), Kalium (violett), Baryum (gelbgrün), Strontium (purpurrot), Bor (saftgrün), Kupfer (blaugrün) zukommenden Farben, indem man den Zündsätzen Kochsalz, Salpeter, Baryumnitrat, Strontiumnitrat, Borsäure oder Kupferchlorid beimengt.

Verwendung farbiger Flammen.

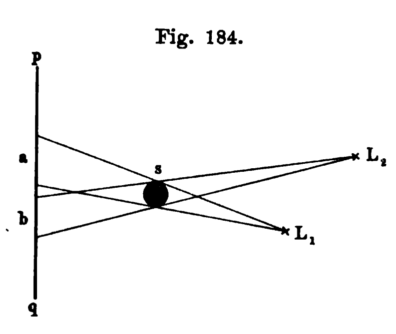
Photometrie.

Alle Helligkeitsmessungen müssen mittels des Auges vorgenommen werden. Das Auge ist jedoch nicht imstande, unmittelbar zu beurteilen, wie viel mal eine Lichtquelle heller ist als die andere, wohl aber vermag es mit relativ grofser Genauigkeit anzugeben, wann zwei neben einander liegende, gleichmäfsig beleuchtete Flächen gleich hell erscheinen. Es müssen demnach alle photometrischen Apparate so eingerichtet werden, dafs auf irgend eine Weise die Helligkeiten, welche die beiden mit einander zu vergleichenden Lichtquellen auf zwei benachbarten Flächen erzeugen, einander gleich gemacht werden.

Lichtmessung mit dem Photometer.

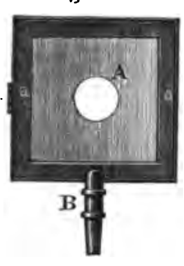
Die Photometer zerfallen je nach den Mitteln, welche zur Veränderung der Helligkeiten benutzt werden, in verschiedene Klassen. Die meisten im Gebrauche befindlichen Photometer beruhen auf der Benutzung des photometrischen Grundgesetzes, daſs die Helligkeit mit dem Quadrate der Entfernung abnimmt. Dieses Gesetz sagt aus, daſs eine Lichtquelle, die auf einer Fläche in der Entfernung 1 die Hellig-

Fig. 184.



Photometer von Rumford.

Fig. 185.



Papierscheibe zum Photometer von Bunsen.
A *ist durch Bestreichung mit einer Lösung von Walrat in Benzol durchscheinend gemacht.*

keit 1 erzeugt, auf der nämlichen Fläche in der Entfernung 2 die Helligkeit $^1/_4$, in der Entfernung 3 die Helligkeit $^1/_9$ und allgemein in der Entfernung r die Helligkeit $\frac{1}{r^2}$ erzeugt. Von den dieses Grundgesetz benutzenden Photometern sind die einfachsten diejenigen von Rumford und von Bunsen.

1. Das Photometer von Rumford. Die beiden Flammen L_1 und L_2 (Figur 184) werfen neben einander auf die weiſse Wand pq zwei Schatten a und b des undurchsichtigen Stabes s.

Photometer von Rumford.

Die weiſse Wand ist also im allgemeinen von den beiden Lichtquellen zugleich beleuchtet; ausgenommen sind jedoch erstens die Stelle bei a, welche nur von L_2, und zweitens die Stelle bei b, welche nur von L_1 Licht erhält. Es wird nun eine der beiden Lichtquellen so lange verschoben, bis beide Schatten gleich stark erscheinen. Alsdann ist

$$L_2 = \frac{r_2^2}{r_1^2} \cdot L_1,$$

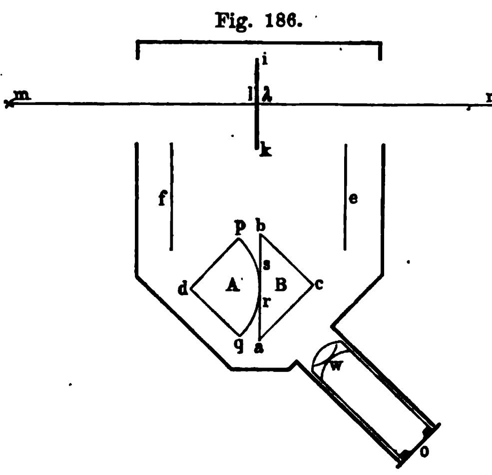
wenn r_1 und r_2 die Entfernungen der Lichtquellen L_1 und L_2 von b und a bezeichnen. Ist beispielsweise L_1 eine Kerze, welche 1 m von b entfernt ist, und wurde $r_2 = 4$ m gefunden, so ergiebt sich L_2 zu 16 Kerzen.

2. Das Photometer von Bunsen besteht im wesentlichen aus einem Papierschirm, in dessen Mitte sich ein Fettfleck befindet (Fig. 185). Es erscheint alsdann der Fleck hell auf dunklem Grunde, wenn sich der Schirm zwischen Auge und Lichtquelle befindet, weil der Fettfleck

Photometer von Bunsen.

die auffallenden Strahlen stärker durchläfst als das Papier. Umgekehrt erscheint der Fleck dunkler als seine Umgebung, wenn sich Auge und Lichtquelle auf derselben Seite des Schirmes befinden, weil alsdann das Papier die auffallenden Strahlen stärker reflektirt als der Fleck. Es möge nun das Auge diese letztere Stellung beibehalten, und es möge auf der gegenüberliegenden Seite des Schirmes aus gröfserer Entfernung eine zweite Lichtquelle genähert werden; es werden dann die Helligkeitsunterschiede zwischen Papier und Fleck immer geringer, und es wird sich schliefslich eine Entfernung ergeben, bei der Papier und Fleck als eine gleichmäfsig beleuchtete Fläche erscheint, wo also der Fleck ganz verschwindet.

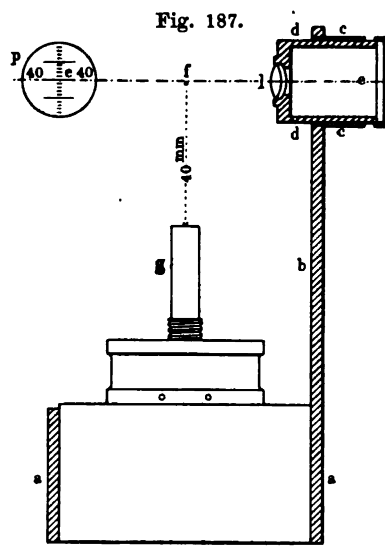
Fig. 186.



Photometer mit Prismenwürfel nach Lummer-Brodhun.

Um nun die beiden Seiten des Photometerschirmes gleichzeitig übersehen zu können, benutzt man nach Rüdorff zwei Spiegel, welche einen Winkel von etwa 140° mit einander einschliefsen und so aufgestellt sind, dafs der Papierschirm in der Mittellinie dieses Winkels steht. Das Auge erblickt dann die durch einen Zwischenraum getrennten Bilder der beiden Schirmseiten. Um diesen Zwischenraum zu verkleinern, wendet Krüfs statt der Spiegel eine Prismenkombination an, durch welche er erreicht, dafs die beiden Bilder in einer Linie an einander stofsen.

Fig. 187.



Amylacetatlampe (Durchschnitt).

Photometer von Lummer-Brodhun.

3. Eine noch gröfsere Empfindlichkeit erzielt man mit dem Photometer von Lummer-Brodhun, bei welchem der Bunsen'sche Fettfleck durch eine optische Vorrichtung, den Prismenwürfel, ersetzt ist (Fig. 186).

Es sind zwei verschiedene Konstruktionen davon im Gebrauch: a) ein Gleichheitsphotometer,

bei welchem ein elliptischer Fleck auf hellem oder dunklem Grunde durch die Einstellung des Apparates zum Verschwinden gebracht wird; b) ein Kontrastphotometer, bei welchem zwei trapezförmige Felder auf gleiche Helligkeit einzustellen sind.

L. Weber's Photometer.

4. Eine besondere Bequemlichkeit bietet das Milchglasplattenphotometer von Leonhard Weber dadurch, daſs es wie ein Fernrohr auf die zu untersuchende Lichtquelle oder helle Fläche gerichtet werden kann.

Die Einstellung erfolgt so, daſs ein kreisförmiges und ein ringförmiges Feld auf gleiche Helligkeit gebracht wird. Ist dies infolge qualitativer Verschiedenheit der verglichenen Lichtquellen nicht ohne weiteres möglich, so bestimmt man mit Hülfe farbiger Gläser die Intensität der zu prüfenden Lichtquelle im Rot und im Grün und berechnet daraus die mittlere Intensität nach einer empirischen Tabelle. Als Vergleichslicht ist von L. Weber eine Benzinlampe empfohlen worden; da Benzin aber kein chemisch einheitlicher Körper ist, so ändert sich die Helligkeit einer solchen Lampe mit der Brenndauer. Die Amylacetatlampe nach Hefner-Alteneck (Figur 187) leidet unter diesem Übelstande nicht und dient noch ganz allgemein als Lichteinheit, obwohl sie sich infolge ihres bräunlichen Lichtes zur Messung moderner weiſser Lichtquellen wenig eignet, wie folgende spektrophotometrische Bestimmungen der Intensitäten zeigen.

Amylacetat als Normallicht.

Farbe	Hefnerlicht	Acetylen	Argandbrenner	Auerlicht
Rot	1,00	0,69	0,92	0,71
Orange	1,00	0,82	0,93	0,82
Gelb	1,00	1,00	1,00	1,00
Grün	1,00	1,15	1,07	0,99
Blau	1,00	1,38	1,75	1,27
Violett	1,00	1,30	1,75	2,25

Am besten eignet sich als Normallicht die Acetylenflamme, weil sie besonders reich ist an den Strahlen mittlerer Brechbarkeit, welche das Auge am schärfsten wahrzunehmen und zu unterscheiden vermag (Erdmann).

Acetylen als Normallicht.

Farbe	Acetylen	Hefnerlicht	Argandbrenner	Auerlicht
Rot	1,00	1,45	1,34	1,03
Orange	1,00	1,22	1,13	1,00
Gelb	1,00	1,00	1,00	1,00
Grün	1,00	0,87	0,93	0,86
Blau	1,00	0,72	1,27	0,92
Violett	1,00	0,77	1,35	1,73

Will man sich des Acetylens als Vergleichslicht bedienen, so benutzt man keine Zweilochbrenner (vergl. S. 454), sondern läfst das Gas einem glatt abgeschnittenen Thermometerrohr von 0,05 mm lichter Weite und 15 cm Länge entströmen.

Berechnet man nach den photometrischen Messungen, ohne Rücksicht auf die Qualität, die Preise für einstündigen Gebrauch einer Lichtquelle von 16 Normalkerzen (Hefnerkerzen), so kommt man ungefähr zu folgenden Ergebnissen:

1.	Steinkohlengas, Glühlicht	0,60	Pfg.
2.	Elektrisches Bogenlicht	0,67	„
3.	Petroleumglühlicht	0,75	„
4.	Gasolingas, Glühlicht	0,80	„
5.	Gas selbst erzeugende Lampen, Glühlicht .	0,85	„
6.	Acetylengaslicht	1,00	„
7.	Gewöhnliche Petroleumlampe	1,15	„
8.	Spiritusglühlicht	1,50	„
9.	Petroleum-Blitzbrenner	1,50	„
10.	Steinkohlengas, Schnitt- oder Breitbrenner	2,88	„
11.	Gasolingas, Schnitt- oder Breitbrenner . .	3,00	„
12.	Elektrisches Glühlicht	3,80	„

Elektrisches Glühlicht ermöglicht kaum eine Farbenunterscheidung und steht daher auch in der Qualität an letzter Stelle; dazu kommt noch, dafs es wegen seiner grofsen Feuergefährlichkeit (Kurzschlüsse) für Läden und Wohnräume trotz der bequemen Handhabung nicht empfohlen werden kann. Ob das Nernstlicht in dieser Richtung eine Änderung bewirken wird, bleibt abzuwarten. In der Qualität ist an erster Stelle das Acetylenlicht zu nennen, welchem auch eine ausgezeichnete Verteilbarkeit in kleine Einzellichtquellen eigen ist; danach kommt das Auerlicht in allen seinen Formen und für grofse Lichtquellen das elektrische Bogenlicht.

Über Brenner, Öfen, Heizgase und sonstige Heizmaterialien.

Flammen gehen nicht durch feine Metalldrahtgewebe.

Flammen gehen nicht durch feine Metalldrahtgewebe, weil der Verbrennungsprozefs stets eine gewisse Temperatur, die sogenannte Verbrennungstemperatur, zu seiner Unterhaltung voraussetzt. Während des Durchganges durch die Maschen des stark wärmeleitenden und wärmeausstrahlenden und folglich abkühlenden Metalles wird die Temperatur der Flamme unter die Verbrennungstemperatur erniedrigt, der Verbrennungsprozefs wird daher unterbrochen, und das Gas, welches die Flamme bildete, geht unverbrannt durch das Metallnetz. Hierauf gründet sich die Davy'sche Sicherheitslampe oder Grubenlampe, welche bei richtigem Gebrauche gegen die Explosionen schützt, welche in Kohlengruben stattfinden, wenn man mit explosiven Gasgemengen gefüllte Schachte mit einem brennenden Lichte betritt.

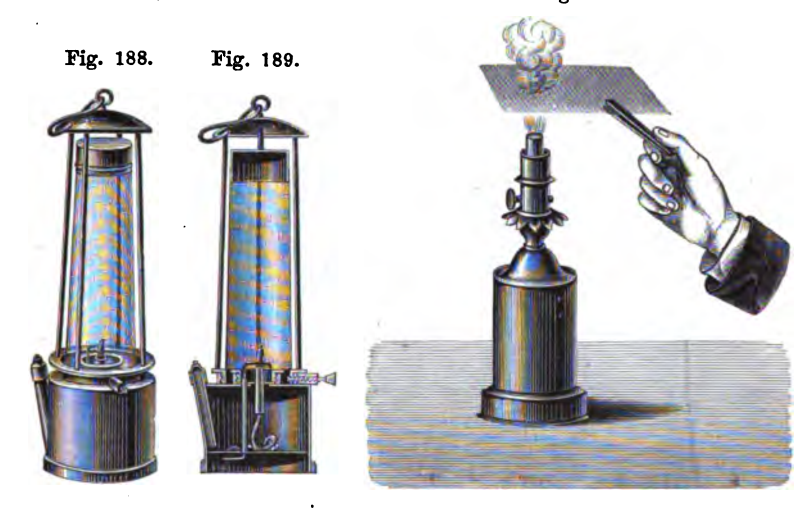
Die Davy'sche Sicherheitslampe, Figur 188 und 189, ist eine einfache Öllampe, die von einem Drahtgewebe umschlossen ist, welches auf den Quadratcentimeter 114 bis 117 Maschen enthält.

Davy's Grubenlampe.

Betritt der Arbeiter mit der Lampe einen Raum, worin sich schlagende Wetter befinden, so gelangt natürlich das explosive Gas-

Fig. 190.

Fig. 188. Fig. 189.



Davy'sche Sicherheitslampe. *Eine Flamme wird durch ein Drahtgewebe aufgehalten.*

gemenge ganz ungehindert in das Innere der Lampe und entzündet sich hier an der Lampenflamme. Dabei zeigt sich im Inneren der Lampe eine blaue Flamme, oder die Flamme verlängert sich, diese Flamme aber pflanzt sich nicht nach aufsen fort, weil sie beim Durchgange durch die Maschen des Metallnetzes so sehr abgekühlt wird, dafs sie erlischt. Zeigt sich im Inneren der Grubenlampe die blaue Flamme, so mufs sich der Arbeiter alsbald entfernen, da, wenn der Draht durch die Flamme im Inneren sehr heifs und glühend wird, seine abkühlende Wirkung natürlich verloren geht, und sich dann die Entzündung nach aufsen fortpflanzen könnte.

Zur Erläuterung der Theorie der Davy'schen Sicherheitslampe dienen folgende Versuche:

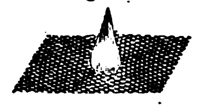
Versuche zur Erläuterung der Davy'schen Sicherheitslampe.

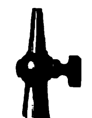
Man hält in die leuchtend gemachte Flamme der Bunsen'schen Gaslampe, auch wohl einer Öl- oder Petroleumlampe oder einer Kerze, ein Stück eines Metalldrahtgewebes. Die Flamme geht durch letzteres nicht durch, sondern wird unterbrochen, und oberhalb desselben erhebt sich nun eine Rauchsäule. Figur 190 versinnlicht das Experiment.

Hält man über den Brenner einer Gaslampe, ein paar Centimeter von demselben entfernt, ein Stück eines Metalldrahtgewebes und entzündet das durch dasselbe strömende Gas oberhalb desselben, so brennt es hier, die

Flamme setzt sich aber nicht durch das Drahtnetz hindurch zur Ausströmungsöffnung fort, sondern brennt nur oberhalb desselben (Fig. 191).

Fig. 191.





Die Flamme geht nicht durch ein Drahtnetz.

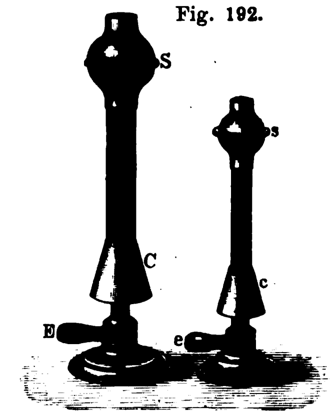
Die wirklich schützende Wirkung der Sicherheitslampe läfst sich sehr bequem auf folgende Weise zeigen:

Man stellt eine grofse Glasglocke, mit der Öffnung nach oben, auf ein passendes Stativ, und giefst in dieselbe etwas Äther. Der Ätherdampf bildet mit der Luft ein explosives Gemenge, und senkt man nun einen an einem Drahte befestigten brennenden Wachsstock in die Glocke, so entzündet sich das Gasgemenge. Senkt man aber nicht einen Wachsstock, sondern die angezündete Davy'sche Sicherheitslampe in die Glocke, so verbrennt das explosive Gemisch nur innerhalb der Lampe, was man an dem Flackern und der Verlängerung der Flamme der Lampe und dem allmählichen Glühendwerden des Drahtgewebes erkennt.

Bunsenbrenner.

Der gebräuchlichste Heizapparat für das Laboratorium ist der Bunsenbrenner, welcher seit der Einführung des Auerlichtes auch

Fig. 192.



Dessauer Brenner.
Höhe 240 cm und 180 cm. E *und* e *Einströmungsöffnungen für das Gas;* C *und* c *Konus für kräftige Luftzufuhr;* S *und* s *Drahtsieb zur innigen Mischung von Luft und Gas.*

Fig. 193.



Verbrennungsofen.

Nichtchemikern allgemein bekannt ist. Im Rohre des Bunsenbrenners entsteht eine Mischung von Leuchtgas mit Luft, welche an der oberen Brenneröffnung mit nichtleuchtender Flamme verbrennt.

Die Entzündung pflanzt sich unter normalen Verhältnissen nicht nach der unteren Öffnung fort, weil die Geschwindigkeit der Explosionswelle geringer ist als diejenige des Gasstromes.

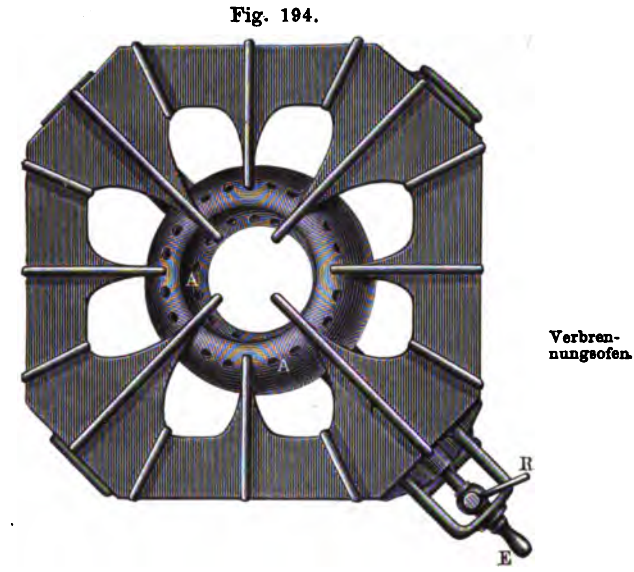
Dessauer Brenner.

Eine besonders zweckmäfsige Form des Bunsenbrenners ist der Dessauer Brenner [1]), bei welchem durch eine aufgesetzte Kapsel mit

[1]) In verschiedenen Gröfsen zu beziehen von der Kontinentalgasgesellschaft in Dessau.

eingelegtem Drahtsieb *S* die Mischung des Gases mit der Luft eine viel innigere wird, wodurch die Flamme eine höhere Temperatur und eine viel gröfsere Gleichmäfsigkeit erhält. Aufserdem verhindert das Drahtnetz nach dem Principe der Davy'schen Sicherheitslampe das Zurückschlagen der Flamme nach dem unteren Konus *C* (Fig. 192).

Fig. 194.



Grofser Gasbrenner zur Kesselheizung oder zum Abdampfen bedeutender Flüssigkeitsmengen.
E *Einströmungsöffnung für Gas;* R *Regulirhahn;* A A *Ausströmungsöffnung für das mit Luft gemischte Gas.*

Verbrennungsofen.

Zum Erhitzen von schwer schmelzbaren Glasröhren, Porzellanröhren oder Metallröhren ordnet man eine Reihe von Bunsenbrennern oder besser von Dessauer Brennern zu einem Ofen (Fig. 193) an, der wegen seiner Verwendbarkeit zur organischen Elementaranalyse gewöhnlich als **Verbrennungsofen** bezeichnet wird.

Grofse Gasbrenner.

Zum Abdampfen grofser Flüssigkeitsmengen oder zur Kesselheizung (Seite 137) bedarf man gröfserer Gasbrenner (Fig. 194).

Für gelindere Erhitzung eignet sich vorzüglich der durch Figur 195 illustrirte Gasofen. Eine ganz gleichmäfsige Temperatur erzielt man im Wasserbade (S. 138),

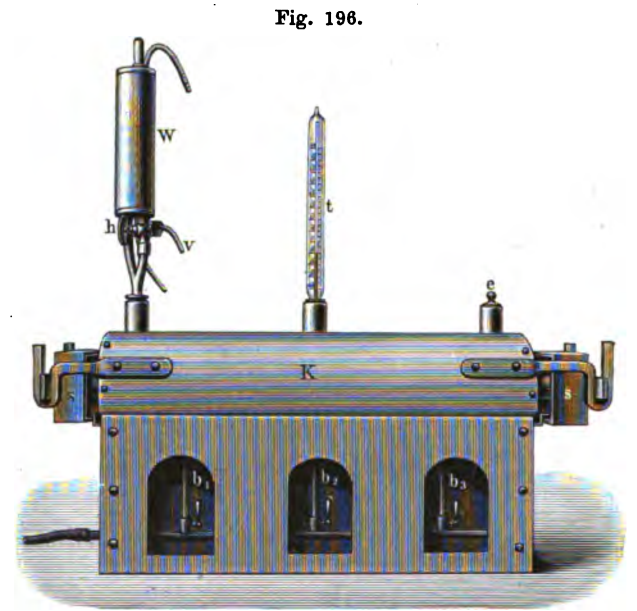
Fig. 195.



Gasofen für gelinde Erhitzung.
E *Einströmungsöffnung für Gas;* R *Ringbrenner mit feinen Löchern;* S *Schraube zum Hoch- u. Niedrigstellen von* R.

im Ölbade oder im Luftbade. Geschlossene Röhren erhitzt man zweckmäfsig auf konstante Temperatur in dem in Figur 196 abgebildeten Ofen. Der die Rohre umgebende Kessel *K* wird nach Volhard teilweise mit Petroleum angefüllt, welches bei *e* eingegossen werden kann. Sobald das Petroleum ins Sieden kommt, zeigt das Thermometer *t* die Temperatur der Dämpfe an; die Dämpfe kondensiren sich in dem von

Fig. 196.



Volhard's Röhrenofen zum Erhitzen auf konstante Temperatur.
K *Kessel für Erdöl*, $b_1 b_2 b_3$ *Brenner*, W *Kühler*, h *Dreiweghahn*, t *Thermometer*, e *Eingufsöffnung*, s s *Sicherung gegen Explosion der Rohre.*

kaltem Wasser durchströmten Kühler *W* und werden bei *v* in einer nicht mit gezeichneten, durch ein Bleirohr angeschlossenen Vorlage aufgefangen. Dadurch erhöht sich ständig der Siedepunkt des zurückbleibenden Erdölanteils; hat das Thermometer *t* die gewünschte Temperatur erreicht, so dreht man den Dreiweghahn *h* so, dafs das Destillat nach *K* zurückfliefst. Von nun an bleibt der Siedepunkt des Erdöles und daher auch die Temperatur des ganzen Apparates konstant.

Das Lötrohr.

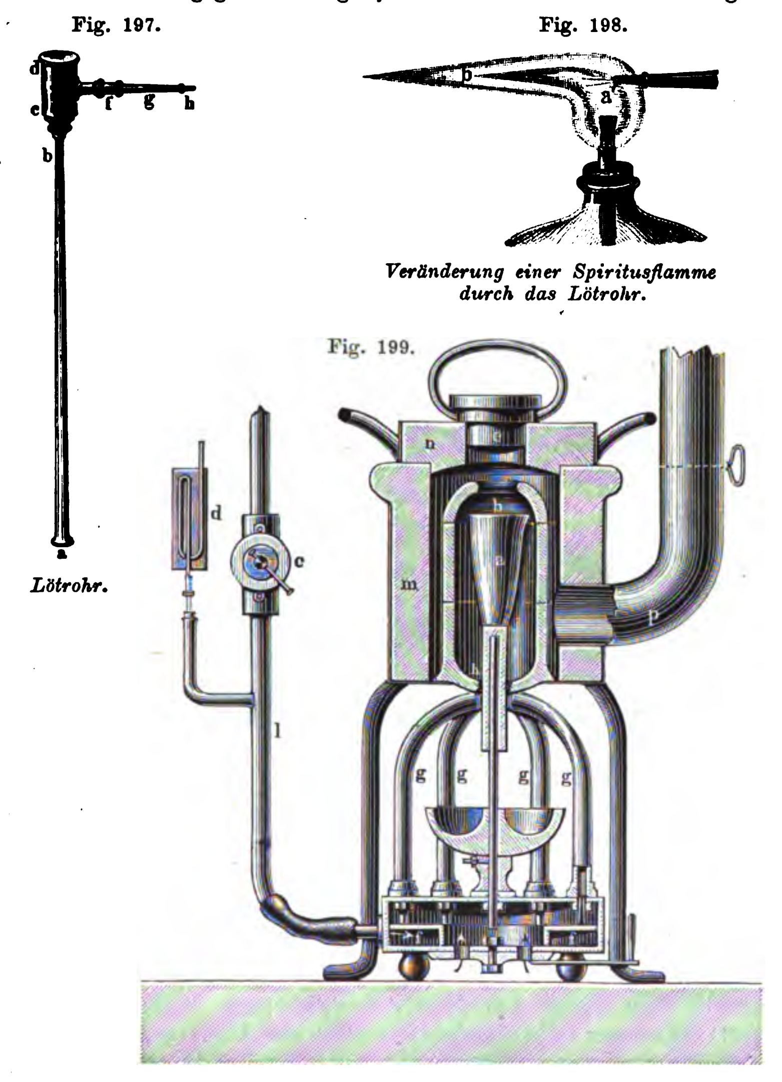
Zur Erzielung eines hohen Hitzegrades im Kleinen, namentlich bei der Analyse auf trockenem Wege, dient das Lötrohr (Figur 197).

Bei *a*, dem Mundstücke des Instrumentes, bläst man mittels des Mundes Luft in das Instrument, welche bei *h*, der sogenannten Lötrohrspitze, aus einer sehr feinen Öffnung austritt. Hält man, während man Luft einbläst, diese Spitze in eine Kerzen-, Lampen- oder Weingeistflamme, so wie es Figur 198 versinnlicht, so erhält man eine sehr wenig leuchtende, aber sehr heifse Flamme, mit der man bedeutende Wirkungen auf kleinem Raume hervorzurufen vermag.

Schmelzöfen für hohe Temperaturen.

Will man für pyrochemische Zwecke möglichst hohe Temperaturen erzeugen, so bedarf es besonderer Vorrichtungen, um die Wärmeverluste durch Strahlung nach Möglichkeit zu vermeiden und die mit den Verbrennungsgasen fortgehende Wärme zur Vorwärmung der

Fig. 197. Fig. 198.



Lötrohr.

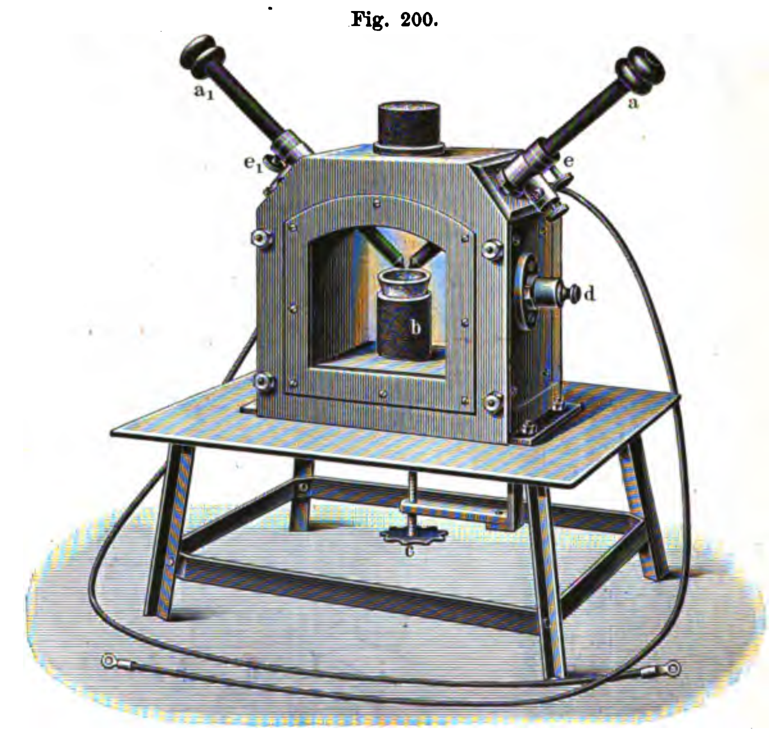
Veränderung einer Spiritusflamme durch das Lötrohr.

Perrot'scher Ofen für Temperaturen bis 1200°.

Verbrennungsluft auszunutzen. Bei sehr sparsamem Gasverbrauch entspricht solchen Anforderungen der **Rössler'sche Gasofen** (zu beziehen von der Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M.),

in welchem man etwa 1 kg Gold (Schmelzpunkt 1075°, vergl. Tabelle auf S. 31) auf einmal zu schmelzen vermag. Ähnlich wirkt der Ofen von Perrot (Fig. 199, a. v. S.), in welchem man eine Temperatur von 1200° erreicht, und manche andere Konstruktion. Bei dem Ofen von Deville dient als Heizmaterial Kokspulver oder Kohlengraphitpulver,

Fig. 200.



Versuchsschmelzofen für elektrischen Betrieb.
a a_1 *Kohlenelektroden*, e e_1 *Stromzuführung*, c *Stellschraube zum Einstellen des Blockes* b.

welches durch ein kräftiges Gebläse verstäubt und in diesem fein verteilten Zustande entzündet wird.

Forsunkafeuerung. Auch in der Technik spielen die Kohlenstaubfeuerungen eine gewisse Rolle; wo indessen ein flüssiges Brennmaterial, also Kohlenwasserstoffe in Form von Erdöl, hochsiedenden Erdölrückständen (Masut), Ölgasteer oder flüssigen Abfällen der Paraffinfabrikation in genügender Menge zur Verfügung stehen, da bieten solche ein ganz vortreffliches Heizmaterial dar. Der einfache Apparat, mit welchem diese überaus elegante Feuerung nahezu ganz selbstthätig arbeitet, ist die Forsunka. Das flüssige Heizmaterial wird durch ein T-Rohr mittels eines Dampfstrahles oder mittels komprimirter Luft angesaugt und durch eine Düse verstäubt. Hier tritt dann eine Wolke von

Wasserdampf und feinen Öltröpfchen aus, welche sich leicht entzünden läſst und eine ganz aschen- und rauchfreie Flamme liefert, die nicht selten in einer Länge von 3 bis 5 m benutzt wird. Die Forsunka mit Wasserdampf dient in erster Linie für Torpedoboote, Lokomotiven, Fluſs- und Seedampfer, überhaupt in Anlagen, wo es auf hohen kalorimetrischen Effekt des Brennmaterials und Sauberkeit des Betriebes ankommt; die Forsunka mit Preſsluft dient wegen ihres hohen pyrometrischen Effektes für Hüttenprozesse.

Elektrische Öfen.

Den höchsten pyrometrischen Effekt, der denjenigen der Knallgasöfen (S. 125) weit übertrifft, geben die elektrischen Öfen. In Figur 200 ist ein Versuchsschmelzofen für elektrischen Betrieb abgebildet, in dem man die Vorgänge mittels dunkler Brillen durch die Glimmerplatten an der Vorder- und Hinterwand beobachten kann.

Der Ofen besteht aus einem in Eisen gefaſsten Thonmantel. In seinem Boden hat dieser ein Loch, in dem der feuerfeste Block *b* durch die Stellschraube *c* auf und ab bewegt werden kann. Der Block *b* trägt den kleinen Tiegel, der je nach der auszuführenden Operation aus Kohle, Kalk oder Magnesit geformt sein mag. In den Tiegel hinein ragen die beiden Kohlenelektroden *a* und a_1, denen bei den Klemmen *e* und e_1 der Strom zugeführt wird. Auf die herausragenden Kohlenenden sind Holzhandhaben aufgesetzt, um den Abstand der Kohlenspitzen und damit die Länge des Bogens mit der Hand regulieren zu können. Vermittelst eines kräftigen Magneten kann man dem Lichtbogen jeden gewünschten Weg vorschreiben. Vorn und hinten wird der Ofenraum durch Glimmerplatten begrenzt, durch welche man in das Ofeninnere hineinsehen und den Vorgang beobachten kann. Der Übelstand, daſs die Luft zu dem Heizraum freien Zutritt hat, kann durch Füllung mit einem indifferenten Gase vermieden werden.

Fig. 201.



Burgemeister's Gaserzeuger aus Luft mit Petroleumäther.

K K *Kupferrohr von 1,4 m Länge und 0,16 m Durchmesser, mit Holzwolle gefüllt.* B *Behälter mit Petroleumäther,* H *Zutropfhahn,* L *Luftzuführungsrohr,* G G *Ableitungsrohr für das erzeugte Heizgas.*

Erzeugung von Heizgas und Leuchtgas.

In Ermangelung einer städtischen Gasleitung läſst sich ein Intensivleuchtgas von sehr hohem Heizeffekt aus „Gasöl" (billige Nebenprodukte der Paraffinindustrie) in Apparaten erzeugen, bei denen das Öl in zum Glühen erhitzte Eisenretorten eintropft und an deren heiſsen Wänden in gasförmige Produkte umgewandelt wird (Ölgas, Fettgas). Noch bequemer erzeugt man Gas aus Luft mit Petroleumäther in dem Apparate von Burgemeister (Figur 201).

Das Rohr *KK* wird mit Holzwolle gefüllt, auf welche man aus dem Behälter *B* durch den Hahn *H* sehr flüchtigen Petroleumäther vom speci-

fischen Gewicht 0,63 bis 0,65 eintropfen läfst, während durch *L* Luft unter einem Überdrucke von 10 bis 15 cm Wassersäule zuströmt. Das erzeugte Heizgas wird den Rohren *G G* entnommen; als Leuchtgas ist es wegen seines hohen Stickstoff- und Sauerstoffgehaltes nicht direkt, wohl aber vorzüglich im Auerbrenner zu benutzen.

Fig. 202.



Automatischer Acetylengasentwickler.

A *Wasserbehälter*, B *Gasometer*, C *Carbidbehälter*, D *Ventil*, E *Carbidverteiler*, F *Verschlufsschraube*, GG *Hebebehälter*, HH *Gewichte*, J *Auslafshahn der Rückstände*. K *Platte*, LF *Sicherheitsventil*, M *Pressionsrohr*, NN *Hemmarme*, O *Gasrohr*.

Acetylengaserzeugung.

Ebenso bequem kann man als Intensivleuchtgas und Intensivheizgas Acetylen aus Calciumcarbid bereiten. Zu diesem Zwecke sind aufserordentlich viele verschiedene Apparate konstruirt worden. Aus den auf Seite 412 angeführten Gründen ist es nur bei ganz kleinen Acetylenlampen allenfalls zulässig, das Gas durch Zutropfen von Wasser zum Carbid herzustellen. Automatische Einwurfsapparate, von denen einer in Figur 202 dargestellt ist, unterliegen mannigfachen Störungen. Am besten arbeiten diejenigen Entwickler, bei denen das Carbid, in einer perforirten Büchse eingeschlossen, in einen grofsen Überschufs von Wasser ein geführt wird (vergl. Fig. 179 u. 180, S. 413).

Leuchtgas.

Das durch trockene Destillation der Steinkohlen, häufig noch unter Zusatz von etwas fetter Braunkohle oder von anderen bitumenreichen Substanzen erzeugte Leuchtgas hat einen hohen kalorimetrischen Effekt und wird daher zu Heizzwecken im Laboratorium mit Vorliebe verwendet. Aber für die Erzeugung eines technischen Heizgases ist diese Methode ungeeignet, weil nur ein sehr kleiner Teil der angewandten Steinkohle in gasförmige Heizstoffe

übergeht, die Hauptmenge als Koks in fester Form zurückbleibt. Das Problem, den Koks oder andere sehr kohlenstoffreiche Brennmaterialien in der Weise vollständig zu vergasen, dafs das erzeugte Heizgas den gröfsten Teil des der Kohle eigenen Wärmewertes noch in sich trägt, ist daher ein technisch aufserordentlich wichtiges.

Wassergas.

Durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohle wird der Kohlenstoff vollkommen in gasförmige Verbindungen übergeführt; zunächst bildet sich bei Temperaturen unter 600° Kohlendioxyd und Wasserstoff:

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2;$$

bei Temperaturen über 800° wird aber das Kohlendioxyd weiter verändert:

$$C + CO_2 = 2CO,$$

so dafs die Gesamtreaktion, welche man technisch bei 1000 bis 1200° leitet, wesentlich nach der Gleichung

$$C + H_2O = CO + H_2$$

zu verlaufen scheint. Praktisch ist also der Erfolg der, dafs der Wasserdampf durch Einwirkung des glühenden Kohlenstoffs unter Verdoppelung seines Volumens in ein brennbares Gemisch gleicher Raumteile Kohlenoxyd und Wasserstoff übergeht, dessen Heizwert noch 92 Prozent von demjenigen der Kohle beträgt. Der Prozefs erfolgt nur unter äufserer Wärmezufuhr, da für jedes Gramm Wasserstoff, welches sich nach obiger Gleichung neben 14 g Kohlenoxyd bildet, 14 795 kleine Kalorien verbraucht werden. Das Wassergas wird unter anderm bei der Gewinnung von Flufseisen nach dem Siemens-Martin-Verfahren als Heizgas zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen angewandt.

Luftgas.

Leitet man vorgewärmte Luft über weifsglühende Kohlen, so bildet sich bei genügender Abhaltung der Wärmeausstrahlung im wesentlichen Kohlenoxyd, welches mit viel Luftstickstoff ($2^1/_2$ Volumen Stickstoff auf 1 Volumen Kohlenoxyd) gemengt entweicht. Dieses brennbare Gas, welches freilich in der Praxis immer noch stark mit Kohlendioxyd verunreinigt erhalten wird und nur einen niedrigen Heizwert besitzt, wird als Luftgas bezeichnet. Es darf nicht mit dem aus Luft durch Karburirung mittels Petroläther erhaltenen Gase (S. 433) verwechselt werden.

Dowsongas.

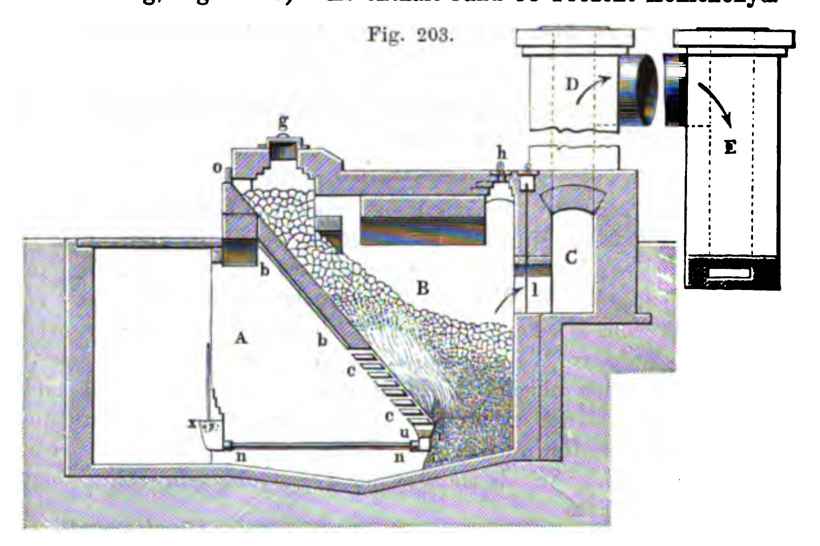
Da die Erzeugung des Kohlenoxyds aus Kohle mit einer gewissen Wärmeentwickelung verbunden ist, die bei der Fortleitung des erzeugten heifsen Gases nutzlos verloren gehen würde, so kann man in sorgfältig konstruirten Apparaten, in denen die mit den Abgasen entweichende Wärme möglichst vollständig nach dem Gegenstromprincip zur Vorwärmung der Verbrennungsluft ausgenutzt wird, die exothermische (mit Wärmeentwickelung verbundene) Luftgaserzeugung mit der endothermischen (mit Wärmeverbrauch verbundenen) Wassergaserzeugung ohne äufsere Wärmezufuhr gleichzeitig ausführen. Ein solcher Apparat, in welchem Kohlen durch Luft und Wasserdampf gleichzeitig zersetzt

werden, ist der Dowsonapparat. Das Dowsongas enthält neben 49 Prozent Stickstoff und gegen 7 Prozent Kohlendioxyd rund 25 Prozent Kohlenoxyd, 19 Prozent Wasserstoff und Spuren von Methan und Äthylen. Noch ärmer an Wasserstoff ist das Generatorgas, welches sich nach denselben Principien, aber in mehr ofenartigen Apparaten, bildet und, entsprechend seinem geringeren Heizwerte, nicht zum weiteren Transport oder zum Betriebe von Gaskraftmaschinen bestimmt ist, sondern zum direkten Verbrauch an Ort und Stelle (Siemens'sche Gasfeuerung, Figur 203). Es enthält rund 33 Prozent Kohlenoxyd.

Generatorgas.

Siemens Gasfeuerung.

Fig. 203.



Siemens'sche Generatorfeuerung.

Wasserstoff zu Heizzwecken.

Der Wasserstoff entsteht bei einigen technischen Prozessen als schwer verwertbares Nebenprodukt, z. B. bei der elektrolytischen Darstellung der Kalilauge und beim Parkesiren des Bleies, ist aber im allgemeinen als Heizmaterial noch zu kostspielig (vergl. S. 113). Methoden zur technischen Darstellung von Wasserstoff in grofsem Mafsstabe lassen sich in der Weise durchführen, dafs man aus dem Wassergas das Kohlenoxyd entfernt. Dies ist mit oder ohne Zuhülfenahme von Metallen (Eisen, Nickel) möglich; die verschiedenen hierfür vorgeschlagenen Verfahren kommen im Grunde alle darauf hinaus, dafs das Kohlenoxyd des Wassergases nach der Gleichung

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

umgesetzt wird. Man erhält also schliefslich an Stelle eines Kubikmeters Wassergas einen Kubikmeter Wasserstoffgas und einen halben Kubikmeter Kohlendioxyd. Läfst man den Prozefs kontinuirlich verlaufen, so mufs man das Kohlendioxyd absorbiren (z. B. durch Kalk), was kostspielig ist; läfst man dagegen den Prozefs unter Mitwirkung

von Metallen, die durch Wasserdampf oxydirt, durch Wassergas oder Generatorgas wieder reduzirt werden, diskontinuirlich verlaufen, so kann man das Kohlendioxyd in die Luft entweichen lassen und das Wasserstoffgas direkt in reinem Zustande auffangen.

Die Heizwerte der verschiedenen Brennmaterialien sind, wie sich aus nachfolgenden Tabellen ergiebt, ganz aufserordentlich abweichende.

Heizwerte in grofsen Kalorien pro Kubikmeter.

	Gewicht bei 0° und Normaldruck in kg	Heizwert pro cbm
Luftgas	1,25	900
Generatorgas	1,25	950
Dowsongas	0,96	1 320
Wasserstoff, zu Wasserdampf	0,08995	2 590
Wassergas, zu Kohlendioxyd und Wasser von 0°	1,249	3 020
Kohlenoxyd, zu Kohlendioxyd	1,250	3 050
Wasserstoff, zu Wasser von 0°	0,08995	3 080
Leuchtgas	0,3977	5 000
Grubengas	0,716	9 540
Acetylen	1,16	12 900
Äthylen	1,25	15 100.
Holzkohle, zu Kohlenoxyd	1570	3 830 000
Schwefel (rhombisch)	2070	4 600 000
Erdöl (Baku)	890	9 900 000
Kohlenstoff (reine Holzkohle), zu Kohlendioxyd	1570	12 770 000
Graphit, zu Kohlendioxyd	2176	17 190 000

Heizwerte in grofsen Kalorien pro Kilogramm.

Luftgas	718
Generatorgas	758
Dowsongas	1 693
Schwefel (rhombisch)	2 220
Holzkohle, zu Kohlenoxyd	2 440
Kohlenoxyd, zu Kohlendioxyd	2 440
Wassergas, zu Kohlendioxyd und Wasser von 0°	4 557
Graphit, zu Kohlendioxyd	7 900
Kohlenstoff (reine Holzkohle), zu Kohlendioxyd	8 140
Erdöl (Baku)	11 000
Acetylen	11 100
Äthylen	12 070
Leuchtgas	12 570
Grubengas	13 340
Wasserstoff, zu Wasserdampf	28 800
Wasserstoff, zu Wasser von 0°	34 200

Die erste Tabelle giebt an, wie viel Kalorien pro Kubikmeter erzielt werden; hier stehen natürlich die specifisch schweren, festen Brennstoffe an besonders günstiger Stelle, und auch bei den Heizgasen tritt die Überlegenheit der fetten Gase gegenüber den mageren, des Äthylens gegenüber dem Methan klar hervor. Dieser Vergleich nach dem Volumen leidet aber offenbar an einer gewissen Einseitigkeit; das so ungemein leichte, aber wegen seiner grofsen Molekulargeschwindigkeit auch sehr leicht transportirbare Wasserstoffgas steht hier zu Unrecht an schlechter Stelle. Bei dem Vergleich nach dem Gewicht (zweite Tabelle) nimmt es dafür die beste Stelle ein. Der hohe Heizwert des Erdöls selbst im Vergleich mit ganz reiner Kohle (die ja in praxi als Brennmaterial nie vorliegt) erhellt aus beiden Zusammenstellungen; ebenso die grofse Überlegenheit des Leuchtgases und der übrigen Intensivheizgase über das Generatorgas und das Dowsongas.

Bestimmung des Heizwertes.

Zur Bestimmung der bei chemischen Reaktionen auftretenden Wärmemengen dient im Princip dasselbe Instrument, welches zur Ermittelung specifischer Wärmen (S. 39) gebraucht wird, nämlich das Kalorimeter (S. 27). Das Eiskalorimeter von Bunsen (S. 66) ist aber seiner ganzen Konstruktion nach nicht geeignet, die bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Materialien auftretenden Wärmemengen zu messen. Bei festen Heizmaterialien bedient man sich für diesen Zweck der Berthelot'schen Bombe. Diese Bombe, eine stählerne, mit Platin ausgefütterte luftdicht verschliefsbare Kapsel, wird mit einer abgewogenen kleinen Menge des Heizstoffes beschickt, mit Sauerstoff unter Druck gefüllt und nun in ein Gefäfs mit Wasser versenkt, dessen Temperatursteigerung beim Verbrennen der eingeschlossenen Probe ein Mafs für den Heizwert abgiebt. Zur Zündung dient ein Stückchen sehr dünner Eisendraht, welcher auf elektrischem Wege zum Verbrennen gebracht wird. Für gasförmige Heizmaterialien dient das Kalorimeter von Junkers. Dieses vortreffliche Instrument gestattet die in einem Bunsenbrenner erzeugte Wärmemenge vollständig auf strömendes Wasser zu übertragen. Mifst man die Temperatur des zuströmenden sowie die erhöhte Temperatur des abfliefsenden Wassers und bestimmt durch eingeschalteten Präcisionsgasmesser den Verbrauch an Gas, mittels eines Mefscylinders den Verbrauch an Wasser in der Zeiteinheit, so hat man alle Daten, um den Heizwert des Gases zu bestimmen. Flüssige Brennstoffe lassen sich in demselben Apparat untersuchen; in diesem Falle wird der Verbrauch an Brennstoff durch die Gewichtsabnahme der Lampe festgestellt.

Berthelot's Bombe.

Kalorimeter von Junkers.

Kohlenstoff und Stickstoff.

Cyanwasserstoff.

Bei Gegenwart von Ätzalkalien vereinigt sich Kohlenstoff (und viele Kohlenstoffverbindungen) mit Stickstoff, namentlich wenn letzterer in Form von Ammoniak (oder als Natriumnitrit) zugeführt wird, zu

Cyanverbindungen, welche als die Salze einer eigentümlichen Säure, der Cyanwasserstoffsäure HCN, aufzufassen sind. Diese Säure bildet sich unter dem Einflusse der elektrischen Entladung aus freiem Stickgas mit vielen Kohlenwasserstoffen, namentlich leicht mit Acetylen:

$$C_2H_2 + N_2 = 2HCN.$$

Darstellung.

Man stellt die Cyanwasserstoffsäure dar durch Zutropfen einer kalten Mischung gleicher Volumina Schwefelsäure und Wasser auf gepulvertes Cyankalium oder durch Einwirkung von mäfsig verdünnter Schwefelsäure auf gelbes Blutlaugensalz oder Ferrocyankalium $K_4Fe(CN)_6$ (vergl. bei Eisen).

500 g grob gepulvertes Blutlaugensalz werden in einem gut ventilirten Raume mit einem Gemisch von 350 g konzentrirter Schwefelsäure und 700 ccm Wasser in einer Retorte mit hochstehendem verlängertem Halse und abwärts gerichtetem Kühler auf dem Gasofen destillirt. Mit dem Kühler sind zwei Woulff'sche Flaschen luftdicht verbunden, welche in Eis stehen; die aus der letzten Flasche entweichenden Dämpfe leitet man in kaltes Wasser. Die sich in der Retorte bildenden unlöslichen Rückstände veranlassen ein gelindes Stofsen des Retorteninhaltes; aber bei gleichmäfsiger, vorsichtiger Erwärmung ist eine Zertrümmerung der Retorte nicht zu befürchten. Das Destillat ist sofort fast völlig rein; braucht man absolut wasserfreien Cyanwasserstoff, so füllt man schon vor der Destillation die erste der Woulff'schen Flaschen halb mit porösem Chlorcalcium an und stellt sie zum Schlufs in warmes Wasser, um ihren Inhalt in die zweite Flasche überzudestilliren. — Das Produkt ist nicht im wasserfreien, sondern im verdünnten Zustande aufzubewahren; noch besser hält sich die wässerige Blausäure, wenn man ihr auf je 100 ccm einen Tropfen verdünnte Mineralsäure zusetzt.

Eigenschaften der Blausäure.

Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure, welche wegen ihrer Beziehungen zum Berlinerblau auch Blausäure genannt wird, ist eine überaus flüchtige, leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die auf der Haut ein Gefühl der Kälte erzeugt, wie verdunstender Äther, und angezündet mit violetter Flamme brennt. Der Siedepunkt liegt bei 27°; in der Kältemischung erstarrt der Cyanwasserstoff und schmilzt bei etwa — 15°. Er ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar (wässerige Blausäure). In chemischer Hinsicht zeigt der Cyanwasserstoff die gröfste Ähnlichkeit mit den Halogenwasserstoffsäuren, mit der Stickwasserstoffsäure (S. 189) und der salpetrigen Säure (S. 175). Wie die beiden letztgenannten Säuren, so ist auch die Blausäure eine nur sehr schwache Säure, die aber, wie alle Halogenwasserstoffsäuren und auch die salpetrige Säure, grofse Neigung zeigt, in einer polymeren Form von sechsfachem Molekulargewicht $H_6C_6N_6$ aufzutreten. Werden in dieser Formel einige Wasserstoffatome durch ein mehrwertiges Metall (Eisen, Kobalt) ersetzt, so entstehen sehr beständige, starke Säuren, von denen namentlich die eisenhaltigen sehr charakteristische Salze bilden (Blutlaugensalz, Berlinerblau).

Chemische Eigenschaften.

Die Blausäure gehört zu den reaktionsfähigsten Substanzen und bildet eine überaus grofse Zahl wichtiger Derivate, deren Beschreibung

der organischen Chemie angehört. Durch Addition von Sauerstoff liefert sie die **Cyansäure** $HCNO$, mit Schwefel die **Rhodanwasserstoffsäure** $HCNS$, durch Wasserstoffentziehung bildet sie das **Cyan** oder **Dicyan** $NC-CN$, ein farbloses Gas von aromatischem Geruche, welches sich aus dem im freien Zustande nicht beständigen Cyanrest $-CN$ in derselben Weise durch Polymerisation bildet, wie z. B. das Chlorgas Cl_2 aus zwei Atomen Chlor, oder das Stickstofftetroxyd N_2O_4 aus zwei Salpetrigsäureresten $-NO_2$ (S. 173). In ziemlich enger Beziehung zur Cyansäure steht auch die gleich zusammengesetzte **Knallsäure** (vergl. bei Quecksilber).

Physiologische Eigenschaften.

Die Blausäure gehört zu den stärksten Giften. Sowohl die Dämpfe als auch die wässerige Lösung töten kleine Tiere schon in sehr geringen Mengen sofort. Für Menschen beträgt die tödliche Dosis der wasserfreien Blausäure 0,05 g, in einzelnen Fällen ist aber auch nach Einnahme von 1 g noch Wiederherstellung erfolgt. Die Hauptwirkung der Blausäure besteht in der Lähmung der Atmungsorgane; damit hängt auch die medizinische Verwendung sehr verdünnter Blausäurelösungen (Bittermandelwasser, Kirschlorbeerwasser) zur Beruhigung der krankhaft erregten oder entzündeten Atmungsorgane und die namentlich in Bergländern beliebte Verwendung sehr dünner, weingeistiger Blausäurelösungen als Genufsmittel (Kirschwasser, Slibowitz) zusammen.

Diazomethan.

Eine andere, ebenfalls aufserordentlich reaktionsfähige Verbindung des Kohlenstoffs mit Stickstoff und Wasserstoff ist das von **Pechmann** entdeckte **Diazomethan** H_2CN_2, von welchem wir ein schwefelhaltiges Derivat, die Diazomethandisulfosäure $N_2C(SO_3H)_2$ (S. 444), bereits als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Hydrazin (S. 192) kennen gelernt haben. Das freie Diazomethan ist unter den Normalbedingungen luftförmig. Mit Salzsäure reagirt es schon in der Kälte sehr lebhaft unter Bildung von Stickgas und Chlormethyl (S. 445):

$$CH_2N_2 + HCl = CH_3Cl + N_2;$$

mit Karbonsäuren liefert es Ester des Methylalkohols.

Harnstoff.

Von den einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff sind noch die Amide der Kohlensäure hervorzuheben. Werden in der Kohlensäure beide Hydroxyle durch die zweiwertige Gruppe $=NH$, also durch **Imid** (S. 155), ersetzt, so erhalten wir die Verbindung $CONH$, das Imid der Kohlensäure ist somit gleich zusammengesetzt und anscheinend identisch mit der Cyansäure (siehe oben). Durch Addition von Ammoniak an Cyansäure, durch Abdampfen einer Lösung von Ammoniumcyanat NH_4CNO oder durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid der Kohlensäure $COCl_2$ (S. 446) erhält man dagegen eine Verbindung, in welcher beide Hydroxyle der Kohlensäure durch ein Amid $-NH_2$ ersetzt sind:

$$CO\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \longrightarrow CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

Kohlensäure — Harnstoff.

Diese Verbindung, welche aufserordentliche Wichtigkeit namentlich als Stoffwechselprodukt des tierischen Organismus besitzt, wird als Carbamid oder Harnstoff bezeichnet. Der Harnstoff schmilzt bei 132° und ist in Wasser sehr leicht, schwerer in Alkohol löslich; er ist eine wohlcharakterisirte Base, von deren Salzen das Nitrat durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Ein Mensch scheidet am Tage etwa 30 g Harnstoff aus.

Carbaminsäure. Wird in der Kohlensäure nur ein Hydroxyl durch Amid $-NH_2$ ersetzt, so erhalten wir eine einbasische Säure, die Carbaminsäure $H_2N-COOH$, deren Ammoniaksalz im käuflichen Ammoniumkarbonat als Beimengung vorkommt und aus Kohlendioxyd mit Ammoniakgas in der Kälte entsteht.

Guanidin. Wird in dem Harnstoff auch noch das letzte Sauerstoffatom durch Imid ersetzt, so gelangen wir zum Guanidin $HN{=}C(NH_2)_2$, dessen rhodanwasserstoffsaures Salz als krystallinisch erstarrte, in Wasser äufserst leicht lösliche Schmelze erhalten wird, wenn man trockenes Rhodanammonium 20 Stunden lang im Ölbade auf 180 bis 190° erhitzt. Das Rhodanguanidin bildet grofse Blätter vom Schmelzpunkt 118°. Freies Guanidin ist eine sehr starke Base, welche Kohlensäure aus der Luft anzieht wie Ätzkali. Das Guanidinnitrat hat viel stärker brisante Eigenschaften als das Ammoniumnitrat und hat daher als aschenfreier Sprengstoff trotz seiner nicht ganz billigen Herstellungskosten die Aufmerksamkeit der Kriegstechniker wachgerufen.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Schwefel.

Schwefelkohlenstoff, CS_2.

Synonyma: Kohlenstoffdisulfid, Schwefelalkohol, Carboneum sulfuratum.

Molekulargewicht CS_2 = 75,58. Specifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,292 bei 0°. Schmelzpunkt — 113°. Siedepunkt + 46°. Dampfdichte (Luft = 1) 2,633 (berechnet 2,618). Prozentische Zusammensetzung: 84,23 Prozent Schwefel, 15,77 Prozent Kohlenstoff.

Vorkommen. Schwefelkohlenstoff findet sich in den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohle. Er bildet sich bei der Einwirkung von Schwefel auf viele Kohlenstoffverbindungen und wird durch Einwirkung von Schwefeldampf auf rotglühende Kohle dargestellt.

Reindarstellung. Der käufliche Schwefelkohlenstoff ist durch gelb gefärbte, übelriechende Verbindungen verunreinigt, von denen man ihn am besten durch Schütteln mit metallischem Quecksilber und darauf folgende Rektifikation befreit.

Physikalische Eigenschaften. Der Schwefelkohlenstoff ist eine sehr leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,292, welche in ganz reinem Zustande aromatisch riecht und farblos ist, beim Auf-

bewahren aber leicht gelb wird und einen widerwärtigen Geruch annimmt. Der Schwefelkohlenstoff erstarrt erst bei sehr niedriger Temperatur und schmilzt schon bei — 113° (Holborn und Wien). Bereits bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich der Schwefelkohlenstoff sehr rasch unter starker Verdunstungskälte, wobei sich an der feuchten Luft schneeartige Kryställchen bilden, in denen ein sehr zersetzliches Hydrat des Schwefelkohlenstoffs vorzuliegen scheint. In Wasser ist der Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig löslich.

Der Schwefelkohlenstoff mischt sich mit Alkohol und Äther und ist ein gutes Lösungsmittel für Schwefel und Phosphor. Läfst man solche Lösungen langsam verdunsten, so scheidet sich der Schwefel oder Phosphor in regelmäfsigen Krystallen ab. Auch Jod wird von Schwefelkohlenstoff in bedeutender Menge aufgenommen, und dieser ist insofern ein sehr empfindliches Reagens auf Jod, als er durch die geringste Spur aufgenommenen Jods sich rosenrot färbt. Bei gröfserem Jodgehalt ist die Lösung violett- bis dunkelrot. Auch mehrere organische Stoffe löst er auf, so Kampfer, Harze, Öle u. a. m.

Konstitution.

Seiner Formel nach kann der Schwefelkohlenstoff als Kohlensäureanhydrid betrachtet werden, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; und in der That, so wie sich die Kohlensäure $CO(OH)_2$ mit Metalloxyden zu den kohlensauren Salzen vereinigt, so vereinigt sich der Schwefelkohlenstoff als das Anhydrid der für sich nicht bekannten Sulfokarbonsäure $CS(SH)_2$ mit gewissen Schwefelmetallen zu Verbindungen, welche den Charakter von Sulfosalzen zeigen. So wie die Verbindungen des Schwefelkohlenstoffs mit Schwefelmetallen mit den kohlensauren Salzen gleichen Typus der Zusammensetzung besitzen, so sind sie auch nicht selten mit ihnen isomorph.

Aus diesen Gründen betrachtet man das Kohlensulfid als das Anhydrid der Sulfokohlensäure, und nennt seine Verbindungen mit Schwefelmetallen Sulfokarbonate.

Chemisches Verhalten.

Schwefelkohlenstoff hat stark reduzirende Eigenschaften; Metalloxyde werden bei Glühhitze durch Schwefelkohlenstoffdampf in Sulfide umgewandelt (Darstellung von Aluminiumsulfid), auch freie Metalle gehen unter solchen Bedingungen häufig in Sulfide über.

Entzündlichkeit.

Schwefelkohlenstoff zeichnet sich durch seine aufserordentliche Entzündlichkeit aus; sein Dampf entflammt sich an der Luft bereits bei einer Temperatur von 232°, ein Umstand, der das Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff noch bedeutend gefährlicher erscheinen läfst, als dasjenige mit andern niedrig siedenden, feuergefährlichen Flüssigkeiten, wie z. B. Äther oder Benzin (Petroleumäther). Denn der Dampf des Schwefelkohlenstoffs bedarf zu seiner Entzündung keiner Flamme; sie wird bereits durch einen glimmenden Span oder eine brennende Cigarre mit Sicherheit hervorgerufen. Die Flamme des Schwefelkohlenstoffs ist blau und seine Verbrennungsprodukte sind Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd:

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2.$$

Dabei entwickelt sich eine sehr bedeutende Wärmemenge, welche noch etwas grösser ist, als die beim Verbrennen von schwarzer Kohle und festem Schwefel in den berechneten Gewichtsverhältnissen auftretende Kalorienzahl; ein Beweis dafür, dafs die Bildung des Schwefelkohlenstoffs aus seinen Bestandteilen unter Wärmebindung erfolgt.

Exotherme Verbindungen.

Solche Verbindungen, welche wie das Acetylen und der Schwefelkohlenstoff nur unter Wärmebindung aus ihren Komponenten entstanden gedacht werden können, werden als exotherm bezeichnet. Sie sind unter gewissen Umständen befähigt, unter Wärmeentwickelung in ihre Elemente zu zerfallen. So gelingt es durch eine kräftige Knallquecksilberexplosion, flüssigen Schwefelkohlenstoff in ein Gemenge von Kohle und Schwefel zu verwandeln (Dixon und Russell). Durch den Dampf von Schwefelkohlenstoff pflanzt sich aber eine solche Zersetzung ebenso wenig fort wie durch unter gewöhnlichem Atmosphärendruck stehendes Acetylengas (S. 415). Gemische von Schwefelkohlenstoffdampf mit Sauerstoff und mit Luft sind explosiv, nicht dagegen ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff mit Stickoxyd, welches an der Luft unter Bildung von freiem Stickstoff, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd mit ruhiger, heller Flamme abbrennt (S. 177).

Physiologische Eigenschaften.

Der Schwefelkohlenstoffdampf besitzt anästhesirende und betäubende Eigenschaften und bewirkt bei längerer Einwirkung selbst kleinerer Mengen ernsthafte Vergiftungserscheinungen, die sich namentlich auf das Nervensystem erstrecken. In schwereren Fällen werden Störungen des Sensoriums (Geruch, Geschmack, Gehör oder Sehvermögen) und auch vollkommenes Irresein beobachtet. Man erklärt diese Giftwirkung des durch die Lungen aufgenommenen Schwefelkohlenstoffs durch die lösende Wirkung, welche dieser Körper auf das Fett, die roten Blutkörperchen und das Nervenmark ausübt. Da der Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel (vergl. S. 236) in manchen technischen Betrieben Verwendung findet, so ist hier sorgfältiger Verschlufs der Apparate und gute Lüftung der Fabrikräume nicht nur im feuerpolizeilichen, sondern auch im sanitären Interesse geboten.

Verwendung.

Geschichtliches.

Der Schwefelkohlenstoff wurde im Jahre 1796 gelegentlich hüttentechnischer Untersuchungen von Lampadius in Freiberg entdeckt, zunächst seiner Flüchtigkeit wegen mit dem Weingeist verglichen und als Schwefelalkohol bezeichnet, so lange seine Zusammensetzung noch nicht festgestellt war.

Kohlenoxysulfid.

Der zwischen dem Kohlendioxyd und dem Kohlendisulfid (Schwefelkohlenstoff) in der Mitte stehende Körper, das Kohlenoxysulfid, $COS = 59{,}63$, findet sich anscheinend in vielen Mineralquellen als wirksamer Bestandteil und bildet sich bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Schwefeldampf bei Glühhitze. Man stellt das Kohlenoxysulfid gewöhnlich aus Rhodankalium $KCNS$ durch Einwirkung organischer oder anorganischer Säuren dar. Es bildet ein farbloses Gas von charakteristischem Geruche, welches 53,37 Prozent Schwefel, 26,64 Prozent Sauerstoff, 19,99 Prozent Kohlenstoff enthält und die Dichte 2,105 (berechnet 2,065) besitzt. Es verdichtet sich bei 0^0 unter einem Drucke von $12^1/_2$ Atmosphären zu einer Flüssigkeit, die bei niedriger Temperatur

erstarrt. Wasser absorbirt ungefähr sein gleiches Volumen Kohlenoxysulfidgas. Die wässerige Lösung besitzt den eigentümlichen Geruch des Gases und einen prickelnden Geschmack. Alkalien und namentlich auch Ammoniak absorbiren es sofort unter Verschwinden des Geruchs, während Schwefelkohlenstoff von Ammoniak nur schwierig und langsam absorbirt wird. Verdünnte Säuren entwickeln aus der alkalischen Lösung Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoffgas.

Amidomethandisulfosäure.

Eine sehr interessante schwefelhaltige Verbindung des Kohlenstoffs ist die Amidomethandisulfosäure $H_2N-CH(SO_3H)_2$, die sich beim Eintragen von gepulvertem Cyankalium in eine wässerige Lösung von Kaliumdisulfit bildet und durch konzentrirte Salzsäure aus dieser Lösung in Form ihres schwer löslichen sauren Kaliumsalzes abgeschieden werden kann.

100 g 99 prozentiges Cyankalium werden gröblich zerstoßen und in eine Kaliumdisulfitlösung eingetragen, welche durch Sättigen einer Lösung von 150 g Ätzkali in 600 g Wasser mit Schwefeldioxyd dargestellt ist. Nachdem man das Cyankalium durch Umschütteln in Lösung gebracht hat, erwärmt man auf einem Wasserbade, wobei die anfangs saure Flüssigkeit nach einer halben Stunde alkalische Reaktion annimmt. Nun säuert man vorsichtig mit Salzsäure an, erwärmt wieder und wiederholt diese Behandlung so lange, bis die Flüssigkeit sauer bleibt. Die Operation nimmt $1^1/_2$ bis 2 Stunden in Anspruch. Aus der erkalteten Lösung wird durch konzentrirte Salzsäure das schwer lösliche Sulfosalz ausgefällt und nach einigen Stunden abgesaugt. Die Ausbeute beträgt 150 g.

Diazomethandisulfosäure.

Vermischt man das saure Kaliumsalz der Amidomethandisulfosäure (23 g) mit Wasser (34 ccm) und giebt eine 66 prozentige Kaliumnitritlösung (15 g) hinzu, so geht das Salz in Lösung und aus der orangegelben Flüssigkeit scheidet sich nach dem Alkalischmachen mit Kalilauge gelbes diazomethandisulfosaures Kalium $N_2C(SO_3K)_2 + H_2O$ ab (18 g). Dieses Salz ist wichtig als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Hydrazin (S. 192).

Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Halogenen.

Tetrachlorkohlenstoff.

Kohlenstoff verbindet sich mit den Halogenen, mit Ausnahme des Fluors, nicht direkt. Das Chlorid des Kohlenstoffs CCl_4 (Tetrachlorkohlenstoff, Perchlormethan, Kohlenstofftetrachlorid) stellt man durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart eines Chlorüberträgers (Antimontrichlorid, Aluminiumchlorid) dar. Es bildet eine farblose, nach Rheinwein riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,63, die bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrt, bei etwa -25^0 schmilzt und bei 77^0 siedet. Den Namen Perchlormethan hat das Kohlenstofftetrachlorid erhalten, weil er das Endprodukt der Einwirkung von Chlorgas auf Methan ist, die, namentlich im Sonnenlicht, sich nach der Gleichung

$$CH_4 + 4Cl_2 = CCl_4 + 4HCl$$

vollzieht. Dabei bilden sich aber noch drei Zwischenprodukte, welche aufser Kohlenstoff und Chlor noch Wasserstoff enthalten. Das Chlor bildet somit aus dem Methan vier verschiedene Substitutionsprodukte, und analog verhalten sich die übrigen drei Halogene. Die Eigenschaften der so entstehenden 16 Verbindungen sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle der Substitutionsprodukte des Methans mit ein bis vier Atomen Halogen.

Chlormethyl: Siedep. — 22°	*Brommethyl:* + 4½°	*Jodmethyl:* + 44°	*Fluormethyl:* Gas; kritischer Punkt + 45°
Methylenchlorid: Siedep. + 42°	*Methylenbromid:* Siedep. + 99°	*Methylenjodid:* Siedep. 180°	*Methylenfluorid:* Gas
Chloroform: Schmelzp. — 83° Siedep. + 62°	*Bromoform:* Schmelzp. — 9° Siedep. + 151°	*Jodoform:* Schmelzp. + 119° nicht ohne Zersetzung flüchtig	*Fluoroform:* Gas
Chlorkohlenstoff: Schmelzp. — 25° Siedep. + 77°	*Bromkohlenstoff:* Schmelzp. + 93° Siedep. + 189°	*Jodkohlenstoff:* nicht schmelzbar nicht destillirbar	*Fluorkohlenstoff:* Gas Siedep. — 15°

Verwendung der Halogenverbindungen des Kohlenstoffs.

Der Tetrachlorkohlenstoff besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, Fette und andere organische Substanzen aufzulösen, und findet daher als Lösungsmittel und Fleckenreinigungsmittel Verwendung. Für letzteren Zweck eignen sich chlorkohlenstoffhaltige Mischungen ganz besonders, da der Chlorkohlenstoff im Gegensatz zu den meisten andern leicht flüchtigen Kohlenstoffverbindungen vollkommen unverbrennbar ist und daher solchen Gemischen grofse Feuersicherheit verleiht. Aufserdem findet der Chlorkohlenstoff in der Farbenindustrie zur organischen Synthese Verwendung; ähnlichen Zwecken dient namentlich das Brommethyl und Jodmethyl. Anästhetische und schlafbringende Eigenschaften, die ja auch in gewissem Mafse den anorganischen Chloriden zukommen (vergl. S. 299), sind besonders bei den Methanderivaten mit ungerader Anzahl von Chloratomen ausgeprägt. Das Chlormethyl, welches sich infolge seines niederen Siedepunktes und seiner beträchtlichen Verdunstungskälte besonders als Lokalanästhetikum eignet, wird zu diesem Zwecke technisch durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von Chlorzink in Methylalkohol dargestellt (ebenso Chloräthyl aus Äthylalkohol oder Weingeist); das Chloroform bereitet man durch Destillation von verdünntem Weingeist mit Chlorkalk. Die

den Halogenverbindungen des Kohlenstoffs eigenen antiseptischen Wirkungen treten besonders beim Jodoform hervor, welches sich durch Einwirkung von Alkali auf Jod bei Gegenwart organischer Substanzen bildet und durch Elektrolyse einer Jodkaliumlösung bei Gegenwart von Alkohol oder Aceton dargestellt wird. Der Fluorkohlenstoff CF_4 hat insofern ein gewisses Interesse, als er das einzige Halogenderivat des Kohlenstoffs ist, welches durch direkte Vereinigung der Komponenten erhalten werden kann. Nach Moissan bildet sich Fluorkohlenstoff technisch in grofsen Massen als gasförmiges Nebenprodukt bei der Aluminiumdarstellung.

Phosgen.

Mit Wasser zersetzt sich der Tetrachlorkohlenstoff sehr langsam nach der Gleichung:

$$CCl_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HCl$$

in Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff; bei Gegenwart von Alkalien oder bei hoher Temperatur verläuft diese Umsetzung rascher. Als Zwischenprodukt bildet sich dabei durch Einwirkung von nur einem Molekül Wasser

$$CCl_4 + H_2O = COCl_2 + 2HCl$$

das Chlorid der Kohlensäure $COCl_2$, ein überaus reaktionsfähiger Körper (vgl. S. 440), der sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen vor weiterer Umwandlung bewahren läfst. Man stellt ihn dar durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff:

$$\underset{\text{Chlorkohlenstoff}}{CCl_4} + 2SO_3 = \underset{\text{Phosgen}}{COCl_2} + \underset{\text{Pyrosulfurylchlorid.}}{S_2O_5Cl_2}$$

Darstellung des Phosgens.

100 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden in einem Rundkolben *K* von 300 ccm Inhalt im kochenden Wasserbade zum lebhaften Sieden erhitzt und aus einem Tropftrichter *T* mit zur Spitze ausgezogenem Halse 120 ccm 80 prozentige rauchende Schwefelsäure in der durch beistehende Zeichnung (s. Figur 204) erläuterten Weise so zugegeben, dafs jeder Tropfen des Anhydrids zuerst in dem senkrecht stehenden Kugelkühler mit den aufsteigenden Dämpfen des Tetrachlorids in innige Berührung gelangt und dann erst in das Siedegefäfs herabfällt. Das in regelmäfsigem Strome entwickelte Phosgen wird in einer ganz aus Glas geblasenen Waschflasche *W* mit wenig[1]) konzentrirter Schwefelsäure gewaschen, um die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid und Pyrosulfurylchlorid zurückzuhalten, und in einer mit Kältemischung umgebenen Hofmann'schen Vorlage *H* (S. 256 und 447) verdichtet. Die Waschflasche erwärmt sich leicht etwas, so dafs man sie zweckmäfsig in ein Becherglas mit kaltem Wasser einstellt. Bei den Verbindungen mufs Glas an Glas stofsen; die Dichtungen stellt man am besten nur durch Gummischlauchstücke her.

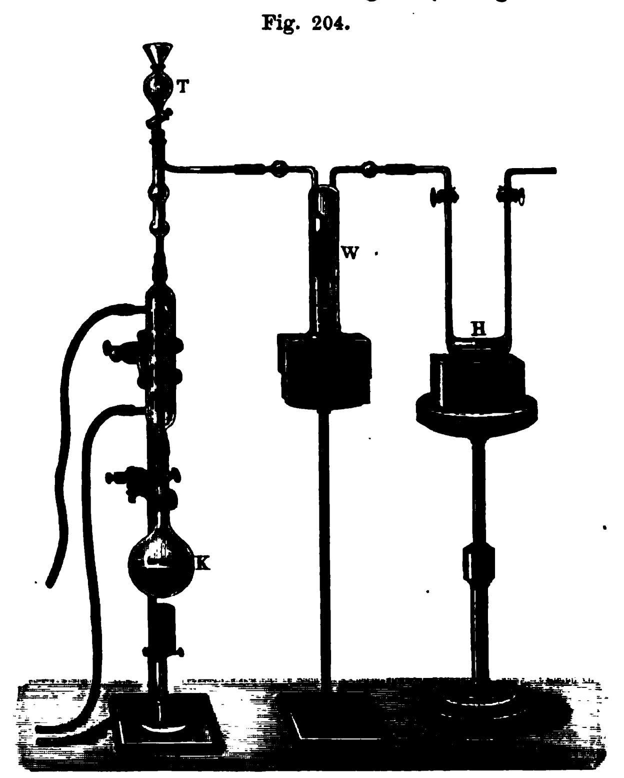
Das Phosgen verdichtet sich nach diesem Verfahren sehr leicht, da es mit keinerlei andern Gasen verunreinigt ist. Die Ausbeute an rohem Kohlenoxychlorid entspricht 90 Prozent der Theorie. Man rektifizirt das Destillat, indem man das Siedegefäfs mit der Hand erwärmt, das gasförmige Phosgen nochmals durch Schwefelsäure streichen läfst und in einer Kältemischung

[1]) Eine hohe Schicht Säure würde Druck im Apparate erzeugen und das Zufliefsen des Anhydrids dadurch verhindern.

kondensirt. Ein wenig Tetrachlorkohlenstoff und Pyrosulfurylchlorid, die das rohe Phosgen verunreinigen, bleiben bei der Rektifikation zurück.

Kohlenoxychlorid entsteht auch durch Oxydation des Chloroforms und wird technisch so gewonnen, dafs man ein Gemisch von Chlorgas und Kohlenoxydgas dem direkten Sonnenlichte aussetzt. Von dieser Bildungsweise stammt der Name Phosgen (vom griechischen φῶς,

Fig. 204.



Apparat zur Darstellung von Phosgen.

K *Kolben mit* CCl_4; T *Tropftrichter mit Schwefeltrioxyd;* W *Waschflasche mit Schwefelsäure;* H *Hofmann'sche Vorlage zur Kondensation des Phosgens.*

phos, das Licht, und γεννάω, *gennao*, ich erzeuge); zur Nachahmung im Laboratorium eignet sich diese Bereitungsweise nicht, da reines Kohlenoxyd zu kostspielig herzustellen ist und das aus glühenden Kohlen gewonnene Kohlenoxyd leicht Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe mit sich führt, die bei der Belichtung mit Chlorgas zu sehr heftigen Explosionen führen können.

Eigenschaften des Phosgens.

Das Chlorkohlenoxyd (Karbonylchlorid, Kohlenoxychlorid, Dichlormethanal) bildet eine wasserhelle, bei + 8° siedende Flüssigkeit, die bei 0° das specifische Gewicht 1,432 besitzt. Bei Zimmertemperatur ist

das Chlorkohlenoxyd also luftförmig; das Gas besitzt einen sehr durchdringenden, unangenehm erstickenden Geruch; von heifsem Wasser wird es rasch in Salzsäure und Kohlendioxyd zerlegt. Es ist sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol und andern Kohlenwasserstoffen. Metalle, z. B. Kalium, Zink, Zinn, Arsen, Antimon entziehen bei höherer Temperatur dem Chlorkohlenoxyd sein Chlor; bei niederer Temperatur wird das Phosgen durch Antimon nicht verändert und läfst sich daher durch Antimonpulver von beigemengtem Chlor befreien.

Chemische Technik und Experimente.

Gasabsorbirende und entfärbende Kraft der Holzkohle.

Um die gasabsorbirende Kraft der Holzkohle anschaulich zu machen, füllt man einen Glascylinder über Quecksilber mit Ammoniakgas, nimmt hierauf mittels einer Zange eine glühende Kohle aus dem Ofen, taucht sie rasch unter das Quecksilber der pneumatischen Wanne, um sie auszulöschen, und bringt sie, ohne sie wieder aus dem Quecksilber herauszunehmen, in den mit Ammoniakgas gefüllten Cylinder, wobei rasch eine sehr beträchtliche Volumverminderung des Gases eintritt.

Fig. 205.

Stativ für Flaschen mit flüssigem Kohlendioxyd.
K *Cylinder für Kohlendioxyd*, s *und* s' *Schrauben*, a a *horizontale Achse*, v *Ventil*, r *Ventilrad.*

Um die entfärbende Kraft namentlich der Knochenkohle zu zeigen, kocht man Rotwein einige Minuten lang mit frisch ausgeglühter Knochenkohle und filtrirt. Das Filtrat ist, wenn lange genug gekocht und die Qualität der Kohle eine gute war, farblos.

Darstellung von Kohlendioxydgas.

Die Darstellung des Kohlendioxydgases geschieht im Kipp'schen Apparate (S. 91 und 275) aus Marmor und verdünnter Salzsäure (1 : 1). Wenn man das Kohlendioxydgas ganz rein haben will, so mufs man die ersten sich entwickelnden Partien in die Luft entweichen lassen.

Experimente mit flüssigem und festem Kohlendioxyd.

Aufserordentlich glänzende Experimente lassen sich mit dem flüssigen Kohlendioxyd anstellen, welches unter dem Namen „flüssige Kohlensäure“ jetzt infolge seiner Verwendung beim Bierausschank überall leicht zu haben ist. Man befestigt eine der käuflichen eisernen Flaschen mit flüssigem Kohlendioxyd in einem eisernen Stativ (Figur 205), in welchem es durch die

Schraube *s* festgehalten wird, während eine zweite Schraube *s'* es gestattet, den um die horizontale Achse *aa* drehbaren Cylinder *K* in jeder Stellung festzuhalten. Solange das Ventil *v*, wie auf unserer Zeichnung, nach oben gerichtet ist, entströmt beim Aufdrehen des Ventilrades *r* nur gasförmiges Kohlendioxyd; anders dagegen, sobald man den Cylinder *K* in umgekehrter Stellung fixirt, so dafs das flüssige Kohlendioxyd direkt auf dem Ventilverschlusse aufliegt. In diesem Falle strömt das Kohlendioxyd in flüssiger Form aus und wird unter gewöhnlichem Drucke durch die Verdunstungskälte sofort fest. Es gelingt sehr leicht, das feste Kohlendioxyd kilogrammweise zu sammeln, wenn man es nur vermeidet, den von Natterer zu diesem Zwecke angegebenen, höchst ungeeigneten Apparat aus Messingmetall

Fig. 206.



Stempel S *zum Pressen von festem Kohlendioxyd.*

S *Stempel aus hartem Holz*, e *Fassung aus Schmiedeeisen*, v *cylindrische Verlängerung mit kleinerem Durchmesser*, u *runde Holzunterlage.*

Fig. 207.



Form zum Pressen von festem Kohlendioxyd.

F *Form aus hartem Holz*, E *Eisenring*, K *polirte Metallkugel für die Versuche mit festem Kohlendioxyd.*

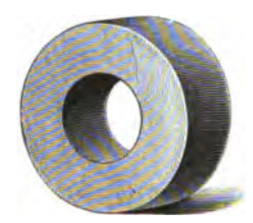
zu verwenden. Gerade mit Metallen darf man das feste Kohlendioxyd durchaus nicht in Berührung bringen, wenn man es in festem Zustande bewahren will; man mufs vielmehr möglichst schlechte Wärmeleiter anwenden. Man schraubt bei *v* ein hölzernes Mundstück an und bindet um dieses die Öffnung eines Sackes aus grobem Wollstoff von etwa 30 cm Länge und 25 cm Breite fest. Öffnet man jetzt das Ventil, so füllt sich der Sack in wenigen Minuten mit schneeartigem Kohlendioxyd, welches direkt zur Herstellung von Kältemischungen geeignet ist. Will man das feste Kohlendioxyd dagegen einige Stunden aufbewahren, so prefst man es unter einer Schraubenpresse zu Cylindern oder Scheiben zusammen, welche sich, in ein wollenes Tuch eingewickelt, unter gewöhnlichem Drucke recht gut halten.

Darstellung eisförmigen Kohlendioxyds.

Figur 206 zeigt einen Stempel *S* aus hartem Holz, wie er sich zum Pressen von Kohlendioxyd eignet. Der Stempel *S* hat eine Länge von 8,5 cm und einen Durchmesser von 4,5 cm; am oberen Ende, welches mit Kohlendioxyd nicht in Berührung kommt, ist er mit einer festen eisernen Fassung *e* versehen, um dem starken Drucke der Schraubenpresse besser widerstehen zu können. Die hölzerne Form *F*, welche der Haltbarkeit wegen mit einem starken Eisenringe *E* umschmiedet ist (Figur 207), wird auf die runde Holzunterlage *u* (Figur 206) aufgesetzt und mit schneeförmigem Kohlendioxyd möglichst schnell angefüllt, was mit den Händen oder auch unter Zuhülfenahme von Löffeln aus Holz oder Horn geschehen kann. Dann setzt man den genau in die Form *F* passenden Stempel *S* mit seiner Hirnseite *v* auf die Form auf und prefst unter einer kräftigen Schraubenpresse, bis das schneeförmige Kohlendioxyd zu einem harten, eisähnlichen, flachen Cylinder zusammengedrückt ist. Diese flachen Scheiben von festem Kohlendioxyd lassen sich nicht ohne weiteres aus der Form entfernen; man setzt am besten die Form *F* auf einen hölzernen Rahmen (Figur 208), der äufserlich die gleichen Dimensionen, aber eine etwas weitere Bohrung (von 5,2 cm

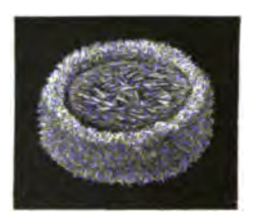
Durchmesser) besitzt und drückt jetzt mit der Schraubenpresse langsam den Stempel *S* weiter hinein, bis der Cylinder von Kohlendioxydeis herausfällt. Mit solchen Cylindern lassen sich nun eine Reihe von Experimenten anstellen, von denen die wichtigsten folgende sind: 1. Eisförmiges Kohlendioxyd ist schwerer als Wasser. Man wirft ein Bruchstück von eisförmigem Kohlendioxyd in einen Cylinder mit Wasser: im Gegensatz zu dem schneeförmigen Dioxyd sinkt das Stück sofort unter und entwickelt einen gleichmäfsigen Strom von Gas; zugesetzte Lackmuslösung wird schwach gerötet (Seite 451, Versuch 1), aus Barytwasser fällt Baryumkarbonat (vergleiche Seite 452, Versuch 4). 2. Bei Berührung mit einem guten Wärmeleiter entwickelt das Kohlendioxydeis äufserst stürmisch Gas. Man setzt eine grofse polirte Metallkugel aus Messing oder Stahl (*K* auf Figur 207) auf eine Scheibe von Kohlendioxydeis: das unter starkem Druck entwickelte

Fig. 208.



Rahmen von Holz als Unterlage zum Herausdrücken der Scheiben von festem Kohlendioxyd.

Fig. 209.



Flache Schale aus festem Kohlendioxyd, gefüllt mit Quecksilberkrystallen.

Kohlendioxydgas überwindet den Widerstand, welchen die polirte Kugeloberfläche dem Entweichen darbietet, rhythmisch und erzeugt dadurch einen mächtigen, tiefen, weit vernehmbaren Ton. Bald wird die Kugel sehr kalt und der Ton läfst nach; durch Anfassen der Kugel mit der Hand wird ihr genügend Wärme zugeführt, um das Experiment wiederholen zu können. Zum Gelingen dieses Versuches ist es notwendig, dafs die Metallkugel sehr sorgfältig polirt und nicht zu klein ist (etwa 2 cm im Durchmesser). 3. Das aus dem Kohlendioxydeis entwickelte Gas steht unter starkem Drucke. Drückt man eine körperwarme Taschenmesserklinge oder einen blanken Schlüssel fest auf ein Stück festes Kohlendioxyd, so entstehen äufserst schrille, laute Töne. 4. Die Temperatur des festen Kohlendioxyds liegt weit unterhalb des Schmelzpunktes des Quecksilbers. Zur Ausführung dieses Versuches ist dem Stempel *S* die eigentümliche Form gegeben, welche Figur 206 zeigt; er besitzt eine 5 mm hohe Verlängerung *v*, welche den kleineren Durchmesser 3,4 cm besitzt. Dadurch wird bewirkt, dafs die aus dem Kohlendioxydschnee geprefsten Scheiben eine randartige Erhöhung erhalten und somit kleine Schalen darstellen, welche mit Quecksilber gefüllt werden können. Man läfst das Quecksilber etwa eine Minute darin verweilen, bis die vibrirende Bewegung am Rande der Flüssigkeit aufgehört hat, und giefst dann schnell das flüssig gebliebene Quecksilber ab. Die Kohlendioxydschale zeigt sich dann erfüllt mit prächtig glänzenden Quecksilberkrystallen, welche ganz haltbar sind (Figur 209). Damit sie nicht durch Bereifen mit Wasserdampf unansehnlich werden, bedeckt man das Kohlendioxydschälchen sogleich mit einem passenden Uhrglase und kann das Präparat dann auf einem Porzellanteller bequem in einem gröfseren Auditorium cirkuliren lassen.

Experimente mit Kohlendioxydgas.

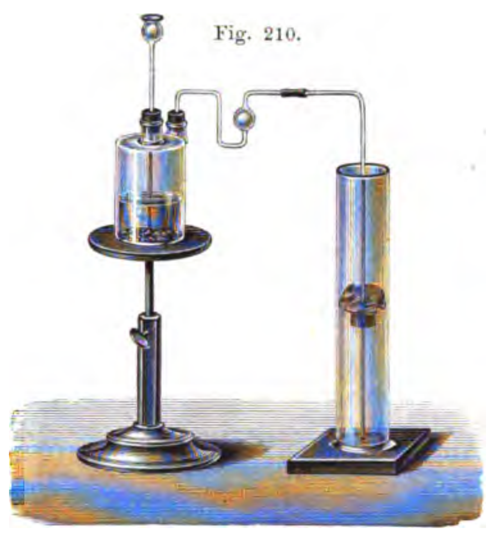
Folgende Versuche sind geeignet, die chemischen Eigenschaften des gasförmigen Kohlendioxyds zu veranschaulichen.

1. Lackmustinktur, mit Kohlendioxydgas geschüttelt, wird weinrot gefärbt, infolge Bildung von Kohlensäure H_2CO_3.

2. Das Kohlendioxyd unterhält nicht die Verbrennung der Körper. Ein in eine mit Kohlendioxyd gefüllte Flasche eingesenktes brennendes Kerzchen erlischt.

3. Das bedeutende Volumgewicht des Kohlendioxyds und die daraus sich ergebenden Folgerungen lassen sich folgendermafsen veranschaulichen.

Fig. 210.



Kohlendioxyd ist schwerer als Luft.

Wegen seines bedeutenden Volumgewichtes läfst sich das Kohlendioxyd in leeren Cylindern trocken auffangen. Man leitet zu diesem Behufe das Gas mittels einer Leitungsröhre bis auf den Boden eines vollkommen trockenen Glascylinders, Fig. 210. Die Luft wird daraus allmählich verdrängt und das Kohlendioxyd nimmt, von unten nach oben fortschreitend, ihre Stelle ein. Man kann dies einfach dadurch zeigen, dafs man ein an einem umgebogenen Drahte befestigtes Kerzchen brennend in den Cylinder senkt. Anfänglich brennt das Kerzchen, bis auf den Boden des Cylinders gesenkt, fort, bald aber erlischt es, wenn es bis zur Hälfte eingesenkt wird, und so geht dies in dem Grade, wie das Kohlendioxyd den Cylinder mehr und mehr anfüllt, in der Weise fort, dafs das Kerzchen immer weiter oben schon erlischt, bis es, an die Mündung des Cylinders gebracht, nicht mehr fortbrennt, da dann der Cylinder mit Kohlendioxydgas gefüllt ist.

Fig. 211.



Umgiefsen von Kohlendioxyd.

Man kann das so in einem Cylinder gesammelte Kohlendioxyd aus einem Gefäfse in ein anderes Gefäfs übergiefsen, ganz ähnlich wie eine Flüssigkeit (Fig. 211). Dafs die Umfüllung in der That stattgefunden hat, erkennt man daran, dafs nun ein in den vorher mit Kohlendioxyd gefüllten Cylinder *A* gesenktes brennendes Kerzchen fortbrennen, in *B* dagegen erlöschen wird.

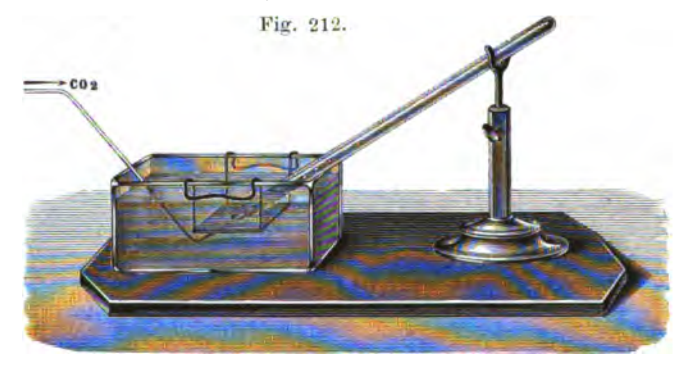
Man kann ferner eine an der Luft brennende Kerze dadurch auslöschen, dafs man Kohlensäuregas darüber giefst. Um diesen Versuch anzustellen,

füllt man einen möglichst grofsen, weit- und kurzhalsigen Glaskolben über Wasser mit Kohlendioxyd und giefst nun genau so, wie wenn es eine Flüssigkeit wäre, den Inhalt desselben auf eine brennende, darunter gestellte Kerze. Sie erlischt unmittelbar und zwar gerade so, wie wenn man Wasser darüber gegossen hätte.

Bringt man ein Becherglas auf der Wage genau ins Gleichgewicht, und giefst nun Kohlendioxydgas in das Becherglas, so sinkt die Wagschale.

4. Um die Eigenschaft des Kohlendioxyds, Kalkwasser zu trüben, anschaulich zu machen, leitet man in einen mit frisch bereitetem Kalkwasser etwa zur Hälfte gefüllten Glascylinder Kohlendioxyd. Es erfolgt sogleich Trübung und Niederschlag. Fährt man aber mit dem Einleiten des Kohlendioxyds länger fort, so löst sich, indem sich doppeltkohlensaures Calcium bildet, der entstandene Niederschlag wieder auf. Kalkwasser überzieht sich an der Luft bald mit einem Häutchen von kohlensaurem Calcium, wodurch das Vorkommen des Kohlendioxyds in der atmosphärischen Luft erwiesen ist;

Fig. 212.



Absorption des Kohlendioxyds durch Wasser oder Kalilauge.

wenn man durch eine weite, an beiden Enden offene Glasröhre in eine Flasche ausatmet, in der sich Kalkwasser befindet, so wird dasselbe sogleich stark getrübt, und schon nach wenigen Atemzügen ist ein deutlicher Niederschlag gebildet, woraus sich das reichliche Vorhandensein der Kohlensäure in der Exspirationsluft ergiebt.

5. Dafs bei der Verbrennung jedes kohlenstoffhaltigen Körpers Kohlensäure gebildet wird, zeigt man dadurch, dafs man ein Kerzchen in einer mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gefüllten Flasche einige Zeit brennen läfst und dann Kalkwasser in die Flasche bringt und schüttelt. Das Kalkwasser wird deutlich getrübt sein.

Verbrennung des Diamanten.

6. Um einen Diamanten im Sauerstoffgase zu verbrennen, befestigt man einen kleinen Ausschufsdiamanten mittels etwas Gipsbrei an dem einen Ende eines Stückes eines thönernen Pfeifenstiels, dessen anderes Ende an einem umgebogenen Eisendrahte befestigt ist, erhitzt ihn vorerst entweder im Knallgasgebläse oder mittels der Mitscherlich'schen Lampe (S. 96) zum lebhaften Glühen und taucht ihn dann rasch in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche. Er verbrennt darin vollständig, und die gebildete Kohlensäure läfst sich durch Kalkwasser nachweisen.

7. Dafs das Kohlendioxyd von Wasser absorbirt wird, läfst sich dadurch zeigen, dafs man in eine lange, mit Wasser gefüllte, an einem Ende verschlossene Glasröhre, Figur 212, Kohlendioxyd in langsamem Strome einleitet. Die Blasen werden um so kleiner, je höher sie in der mit Wasser

gefüllten Glasröhre emporsteigen. Färbt man das Wasser mit Lackmus, so sieht man bald die blaue Färbung in Weinrot übergehen und damit die Absorptionsfähigkeit für das Gas aufhören. Taucht man nun das mit Kohlendioxyd gefüllte Rohr in Kalilauge, so verschwindet das Gas sehr schnell und vollständig.

Kohlenstoff aus Kohlendioxyd mittels Magnesium.

8. Um die Bildung von Kohlenstoff aus Kohlendioxyd mittels Magnesium zu zeigen, wird in einem Kipp'schen Apparate oder in der Woulff'schen Flasche (Figur 213) Kohlendioxyd entwickelt, welches in der

Fig. 213.



Kohlenstoff aus Kohlendioxyd.

sich anschliefsenden, Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche getrocknet wird. In die an letztere luftdicht angepafste Kugelröhre bringt man etwas pulverförmiges Magnesium, verdrängt im ganzen Apparate die Luft durch Kohlendioxyd und erhitzt hierauf die Kugel mittels eines Bunsenbrenners. Bei beginnender Rotglut findet eine glänzende Feuererscheinung statt, das Magnesium verbrennt auf Kosten des im Kohlendioxyd enthaltenen Sauerstoffs. Um diesen Versuch noch überzeugender zu gestalten, schliefst man den Zutritt der atmosphärischen Luft am besten vollständig ab, indem man an das andere Ende der Kugelröhre ein abwärts gerichtetes Glasrohr anschliefst, das in Quecksilber taucht. Wenn der Kohlendioxydstrom nicht ein sehr lebhafter ist, wird er durch das brennende Magnesium so vollständig aufgebraucht, dafs das Quecksilber sofort in dem Rohre in die Höhe steigt. In dem Kugelrohre bildet sich ein schwarzes Gemenge von Kohlenstoff mit Magnesia, mit einem dünnen Hauch von weifser Magnesia bedeckt, da an der Oberfläche der abgeschiedene Kohlenstoff unter der weiteren Einwirkung von Kohlendioxyd wieder in Form von Kohlenoxyd vergast wird.

Acetylen aus Leuchtgas.

Die Bildung des Acetylens bei der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases zeigt sich bei einem Bunsenbrenner, der mit zurückgeschlagener Flamme, d. h. an den unteren Luftzuführungsöffnungen brennt. Leitet man die Produkte der unvollständigen Verbrennung durch ein Trichterrohr in Flaschen, die mit ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür und von Chlorsilber gefüllt sind, so schlägt sich hier Acetylenkupfer und Acetylensilber nieder.

Zur Erläuterung der das Leuchten der Flamme bedingenden Momente läfst man Wasserstoffgas, Leuchtgas, Ölgas und Acetylengas aus Schwalben-

Versuche zur Theorie der Flamme.

schwanzbrennern (Figuren 214 bis 216), aus Zweilochbrennern (Figuren 217 bis 219) oder aus Argandbrennern (Figuren 220 und 221) neben einander brennen. Das Acetylen giebt eine blendend weifse Flamme von aufserordentlicher Lichtintensität, die andern Gase geben stufenweise Flammen von schwächerer Leuchtkraft bis herab zu dem Wasserstoffgase, dessen Flamme kaum sichtbar ist, da ihr trotz grofser Wärmeintensität gar keine Leuchtkraft zukommt. Es läfst sich leicht zeigen, dafs gerade mit der steigenden Lichtproduktion der Flammen eine Abnahme der Wärmeproduktion verbunden ist: bei der intensiv leuchtenden Acetylenflamme ist die Ausgabe an Lichtenergie so erheblich, dafs die Flamme, verglichen mit den andern Flammen, eine niedere Temperatur besitzt; man kann den Finger ziemlich langsam durch die Acetylenflamme hindurchführen, ohne sich zu verbrennen. Eine besondere Aufmerksamkeit ist bei diesen Versuchen der richtigen Auswahl der Brenner zuzuwenden. Ölgas mufs man seines höheren Kohlenstoffgehaltes wegen aus schmaleren Schnittbrennern und aus feineren

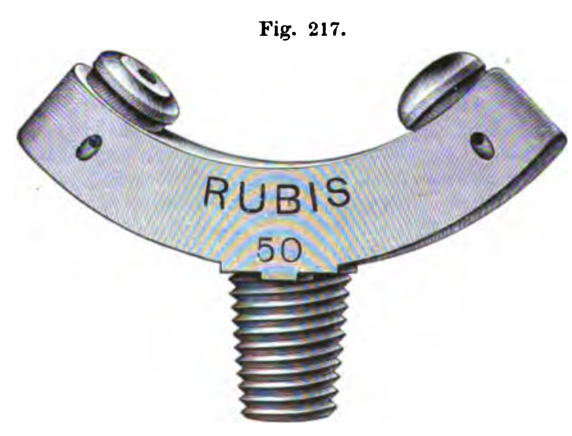
Fig. 214. Fig. 215. Fig. 216.



Schwalbenschwanzbrenner.

Lochbrennern ausströmen lassen, als gewöhnliches Leuchtgas. Bei dem Acetylen müssen die Brenner ganz aufserordentlich fein geschnitten oder gebohrt sein, und das Gas mufs unter stärkerem Drucke (8 bis 12 cm Wassersäule) ausströmen als Leuchtgas. In besonders vollkommenem Mafse werden diese Bedingungen erfüllt durch Zweilochbrenner, welche neuerdings von der Schweiz aus in den Handel kommen (Fig. 217 bis 219). Die Ausströmungsöffnungen sind hier in Edelstein (Rubin oder Saphir) gebohrt und zur Vermeidung von Verunreinigungen mit einer durchlochten Schutzkappe (Figur 218) versehen. Zu Demonstrationszwecken sind für das Acetylen sehr kleine Zweilochbrenner (Figur 219) zweckmäfsig, welche in der Stunde nur 5 bis 10 Liter Gas verbrauchen ($^1/_4$ Kubikfufsbrenner). Die Leuchtkraft ist die fünfzehnfache gewöhnlichen Leuchtgases, bei Anwendung sehr kleiner

Fig. 217.



Zweilochbrenner für Acetylen, in Edelstein gebohrt.

Brenner noch höher. Man rechnet bei einer Flamme, welche in der Stunde 150 Liter Gas verbraucht:

bei Leuchtgas	16	Normalkerzen
„ Ölgas	64	„
„ Acetylengas	240	„

Gasflammen von geringer Leuchtkraft führe man durch ein T-Stück ein wenig Acetylengas zu und zeige die starke Zunahme der Leuchtkraft. Um die hohe Wärmeenergie zu zeigen, welche auftritt, wenn das Acetylen mit nichtleuchtender Flamme brennt, richte man einen kleinen Bunsenbrenner mit oben etwas verengtem Rohr oder besser einen Dessauerbrenner (S. 428) mit feiner Gasausströmungsöffnung (10 bis 27 Liter Gas pro Stunde) für Acetylengas (10 bis 15 cm Druck) her. Bei genügender Luftzufuhr erhält man eine nichtleuchtende, sehr heiſse Flamme, welche sich für Auerlicht eignet.

Fig. 219.

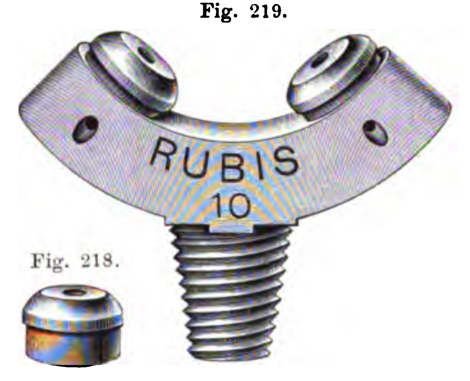


Fig. 218.

Zweilochbrenner für Acetylen, in Edelstein gebohrt.

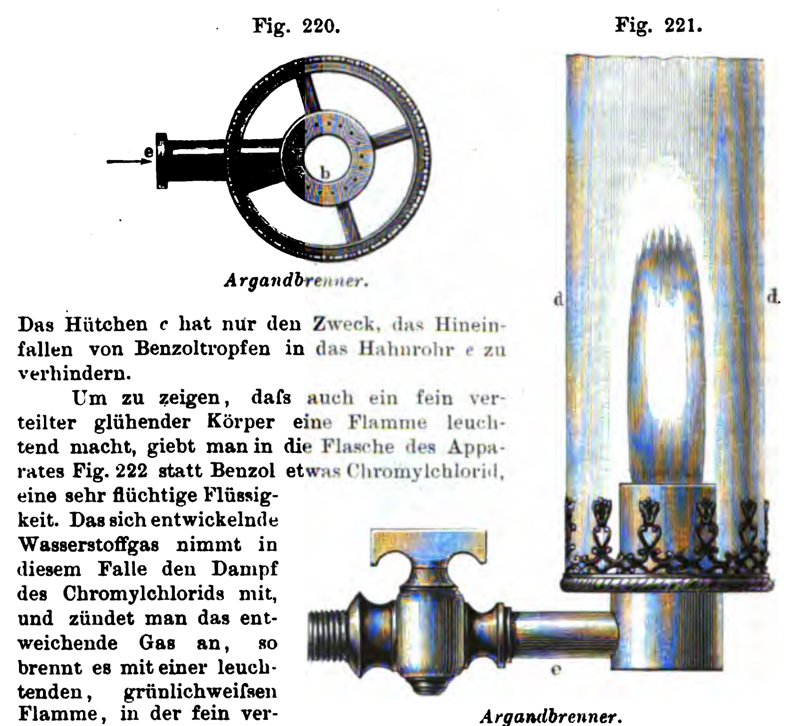
Karburiren des Leuchtgases.

Beim Karburiren des Leuchtgases benutzt man an Stelle des Acetylens dessen Polymerisationsprodukte, in erster Linie das Benzol (ein Triacetylen, C_6H_6). Um die Wichtigkeit des Benzols für die Leuchtkraft der Gasflammen zu demonstriren, entwickele man aus einem Kipp'schen Apparate oder auch einfach aus einer Woulff'schen Flasche Wasserstoffgas und lasse dieses durch eine Flasche streichen, auf deren Boden sich Benzol befindet. An diese Flasche füge man, wie es Figur 222 versinnlicht, die Ausströmungsröhre, eine bajonettförmig gebogene und in eine feine Öffnung endigende Glasröhre an. Zündet man nun das Gas, nachdem alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, an, so brennt es, da es den flüchtigen Kohlenwasserstoff dampfförmig mit sich führt, mit heller, leuchtender, weiſser Flamme, und hält man eine kalte Porzellanplatte in die Flamme, so schlägt sich darauf der Kohlenstoff als Ruſs nieder. Für das Gelingen dieses Versuches ist es wesentlich, daſs die Röhre, welche den Wasserstoffentwickelungsapparat mit der das Benzol enthaltenden Flasche verbindet, nicht in die Flüssigkeit eintaucht, da es sonst einen unterbrochenen Gasstrom giebt, und sich dann das ausströmende Gas nicht zu einer gleichmäſsigen Flamme entzünden läſst. Statt das Benzol als solches in die Flasche zu bringen, kann man besser mit Benzol getränkte Baumwolle in die Flasche geben.

In etwas anderer Form dient dem gleichen Zwecke der in Figur 223 und der in Figur 224 abgebildete Apparat. In beiden Fällen haben wir das Bild einer Karburirungsvorrichtung vor uns. In Figur 224 tropft das Benzol aus dem Scheidetrichter in das von Wasserstoff durchströmte Kugelrohr und wird dann sofort von dem Wasserstoff aufgenommen, was sich an dem Leuchtendwerden der Wasserstoffflamme bemerkbar macht. Die durch Figur 223 erläuterte Einrichtung hat den weiteren Vorteil, daſs man das bei g ausströmende Wasserstoffgas abwechselnd mit leuchtender und auch wieder mit nichtleuchtender Flamme brennen lassen kann, je nachdem man

das Gas durch Öffnen des Hahnes *e* durch die mit Benzol getränkte Watte in *b* streichen läfst, oder durch Öffnen des Hahnes *d* durch das leere Rohr *a*.

Fig. 220. Fig. 221.



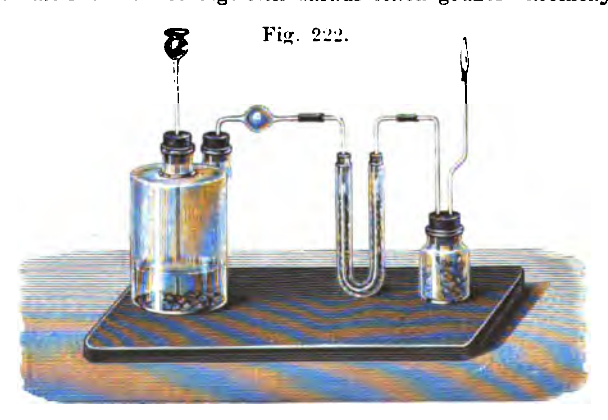
Argandbrenner.

Argandbrenner.
e *Gaszuleitungsrohr*, b *Ausströmungsöffnungen für das Gas*, d *Lampencylinder.*

Das Hütchen *c* hat nur den Zweck, das Hineinfallen von Benzoltropfen in das Hahnrohr *e* zu verhindern.

Um zu zeigen, dafs auch ein fein verteilter glühender Körper eine Flamme leuchtend macht, giebt man in die Flasche des Apparates Fig. 222 statt Benzol etwas Chromylchlorid, eine sehr flüchtige Flüssigkeit. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas nimmt in diesem Falle den Dampf des Chromylchlorids mit, und zündet man das entweichende Gas an, so brennt es mit einer leuchtenden, grünlichweifsen Flamme, in der fein verteiltes glühendes Chromoxyd suspendirt ist. Dafs dem wirklich so ist, zeigt man einfach dadurch, dafs man, wie im vorigen Versuche, eine Porzellanplatte in die Flamme hält. Es schlägt sich darauf schön grünes Chromoxyd nieder,

Fig. 222.



Die Wasserstoffflamme wird durch Benzoldampf leuchtend.

welches sich auch beständig an der Ausströmungsöffnung der Glasröhre absetzt. Da dieselbe dadurch leicht verstopft werden kann, so ist es gut, sie nicht zu enge zu machen.

Um die Thatsache zu demonstriren, dafs die Flamme des Leuchtgases durch Zufuhr von Sauerstoff in ihrer Leuchtkraft bedeutend gesteigert werden kann, wenn diese Zufuhr innerhalb gewisser Grenzen gehalten wird, genügt es, in Ermangelung eines Maugham-Gebläses (S. 124), ein sogenanntes Gaslötrohr mit seinem Mundende mit einem Sauerstoffgasometer, mit seiner seitwärts angebrachten Röhre aber mit der Gasleitung in Verbindung zu setzen. Öffnet man den Gashahn und zündet das aus der Lötrohrspitze ausströmende Gas an, so erhält man die Leuchtgasflamme, läfst man nun aber durch Öffnung des Hahnes des Sauerstoffgasometers vorsichtig Sauerstoffgas in die Flamme strömen, so erhält man bei umsichtig geregelter Sauerstoffzufuhr eine höchst brillante weifse Flamme.

Fig. 223.

a b c d e f g

Wasserstoffgas brennt abwechselnd mit leuchtender und mit nichtleuchtender Flamme.

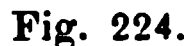
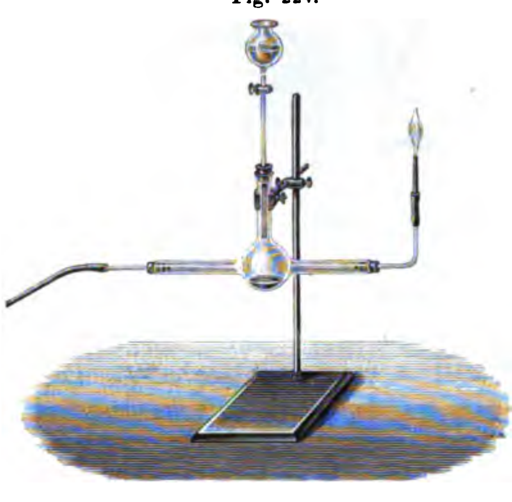


Fig. 224.



Gaskarburirung.

Über die Struktur der Flamme geben nachstehende Versuche Aufschlufs:

Versuche zur Erläuterung der Struktur der Flamme

Auf das Drahtnetz eines Berliner Brenners (Seite 428) von der in Figur 225 (a. f. S.) abgebildeten Form, wie dieselbe früher in chemischen Laboratorien vielfach üblich war, legt man eine Papierscheibe, in deren Mitte sich etwas Schiefspulver befindet, öffnet den Hahn und entzündet nach einigen Sekunden das Gas in einiger Entfernung oberhalb des Drahtnetzes. Das Gas brennt nun oberhalb desselben, allein das Schiefspulver in der Mitte der Flamme entzündet sich nicht. Dreht man aber nun den Hahn allmählich ab, bis die Verbrennungs-

zone der Flamme mit dem Schiefspulver in Berührung kommt, so entzündet sich das Pulver, und das Papier verbrennt natürlich auch.

Noch eleganter verfährt man in nachstehender Weise: Auf den Glasschornstein einer Argandbrenner-Gaslampe, bei welcher der Luftzutritt von unten möglichst abgeschlossen ist, legt man ein Stück Straminpapier, und auf dieses, in die Mitte desselben, etwas Schiefspulver und sechs Phosphorzündhölzchen, deren Köpfchen das Pulver berühren, deren Hölzchen aber über den Rand des Gasschornsteins hinausragen. Wenn man das Gas einige Sekunden ausströmen läfst, so kann es von oben herab entzündet werden, ohne dafs sich die Entzündung dem Pulver und den Streichzündhölzchen mitteilt, während das Papier und die Stiele bis an den Rand der Flamme abbrennen, und somit eine kreisrunde Scheibe des Papiers, welche unversehrt bleibt, den horizontalen Durchschnitt der Flamme erläutert. Abdrehen des Hahnes bewirkt schliefslich auch hier die Entzündung. Befestigt man auf dem Straminpapier einen gewöhnlichen weifsen Karton, und zwar in der Art, dafs seine Ebene rechtwinklig zu der des Straminpapiers steht, so erhält man, wenn das durch die Öffnungen des Straminpapiers strömende Gas entzündet wird, in dem unversehrt bleibenden Teile des Kartons einen vertikalen Durchschnitt der Flamme (A. W. Hofmann).

Fig. 225.



Die Mitte einer grofsen Gasflamme besitzt niedere Temperatur.

Experimente mit Schwefelkohlenstoff.

Der Versuch, welcher die glänzende und ohne Explosion stattfindende Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs im Stickoxydgase zeigt, wurde bereits beim Stickoxydgase beschrieben (S. 177). Um aber die heftige Explosion zu zeigen, welche stattfindet, wenn man ein Gemenge von Sauerstoff und Schwefelkohlenstoff mit einem brennenden Körper berührt, bringt man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Literflasche einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschliefst hierauf die Flasche mit dem Stopfen, schüttelt tüchtig, umwickelt sie hierauf sehr sorgfältig bis zum Halse herauf mit einem starken Tuche, befestigt einen brennenden Span an einem Stocke, öffnet die Flasche und führt den brennenden Span in ihre Mündung. Die Explosion erfolgt augenblicklich und ist gewöhnlich so heftig, dafs das Tuch gewaltsam zerrissen und die Flasche in viele Stücke zertrümmert wird. Dieser Versuch ist daher nur mit grofser Vorsicht anzustellen.

Die Bildung des starren Schwefelkohlenstoffhydrats zeigt man, indem man etwa 50 ccm Schwefelkohlenstoff in ein dünnwandiges Glaskölbchen bringt, dasselbe auf einen Strohkranz stellt, ein weites, mit dem Tretblasebalg des Glasblasetisches in luftdichter Verbindung stehendes Glasrohr gerade nur unter die Flüssigkeit taucht, und nun einen starken und raschen Luftstrom durch dieselbe treibt. Nach kurzer Zeit schlägt sich an der Innenwand des Gefäfses und am Glasrohre das Hydrat als schneeige Masse nieder, die, wenn das Glasrohr nicht weit genug gewählt ist, dasselbe verstopfen kann. Bald verdichten sich auch an der Oberfläche der Flüssigkeit blumenkohlartige, weifse Massen, dabei sinkt die Temperatur auf — 17° bis — 18°.

Zur Darstellung des Kohlenoxysulfids trägt man in ein erkaltetes Gemisch von 5 Vol. konzentrirter Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser so viel gepulvertes Schwefelcyankalium ein, dafs die Masse noch flüssig bleibt. Die Gasentwickelung beginnt sofort und kann durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen des das Gemisch enthaltenden Glaskolbens regulirt werden. Letzterer steht in luftdichter Verbindung mit drei U-Röhren, von welchen die erste mit Baumwolle gefüllt ist, die vorher mit feuchtem Quecksilberoxyd eingerieben wurde, während sich in der zweiten Stückchen nicht-vulkanisirten Kautschuks befinden; die dritte ist eine Chlorcalciumröhre. Die erste Röhre dient zur Entfernung der gleichzeitig gebildeten Blausäure, die zweite zur Absorption des Schwefelkohlenstoffs, die dritte, um das nun reine Gas zu trocknen. Es wird dann über Quecksilber aufgefangen.

Darstellung des Kohlenoxysulfids.

Für die Aufbewahrung des Chlormethyls, des Phosgens und des Fluorkohlenstoffs dienen die schon beim Schwefeldioxyd (S. 256) besprochenen Apparate zur Kondensirung unvollkommener Gase.

Aufbewahrung niedrig siedender Flüssigkeiten.

Silicium, Si.

Synonyma: Silicon, Kiesel; Кремнiй *(kremni, russ.).*

Atomgewicht Si = 28,18. Molekulargewicht unbekannt. Specifisches Gewicht (Wasser = 1) 2,49. Vierwertig.

Das Silicium gehört zu den verbreitetsten irdischen Stoffen; seine Sauerstoffverbindung bildet den Hauptbestandteil der Urgesteine und sämtlicher Felsarten. Dem Gewichte nach besteht daher mehr als ein Viertel unserer ganzen Erdrinde aus Silicium (S. 52).

Vorkommen.

Silicium bildet sich bei dem Hochofenprozesse durch Reduktion kieselsäurehaltiger Erze und bildet daher einen Bestandteil des Roheisens. Bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur gewinnt man es mit Hülfe von Metallen wie Magnesium, Aluminium, Kalium, Natrium. Diese Leichtmetalle scheiden das Silicium sowohl aus seinem Oxyd, als aus seinen Halogenverbindungen ab:

Bildung.

$$SiO_2 + 2\,Mg = Si + 2\,MgO;$$
$$3\,SiF_4 + 4\,Na = Si + 2\,Na_2SiF_6.$$

50 g trockenes Magnesiumpulver werden mit 200 g scharf getrocknetem Seesand (rundkörniger feiner Quarzsand) gemischt und die Masse in fünf Reagirröhren verteilt. Die Röhren spannt man nun der Reihe nach in eine eiserne Klammer und erhitzt sie mit der Gebläseflamme von unten nach oben vorschreitend, bis jeder Teil des Gemisches unter Erglühen in Reaktion getreten ist. Das Reaktionsprodukt[1]) wird gepulvert und mit dem zehnfachen Gewichte Zink in einem hessischen Tiegel bis zum eben beginnenden Verdampfen des Zinks erhitzt. Der Zinkregulus wird mit Wasser gewaschen und in Salzsäure aufgelöst, wobei das Silicium in glänzenden, dunkeln, regulären Krystallen zurückbleibt. Man wäscht dasselbe mit Wasser, erwärmt mit Salpetersäure und kocht endlich noch mit Wasser aus.

Darstellung.

Das krystallisirte Silicium bildet vollkommen undurchsichtige, metallglänzende, grauschwarze Krystallblätter, sehr ähnlich dem natürlichen Graphit und dem Hochofengraphit, oder lange, sechsseitige, eisengraue, im reflektirten Lichte rötliche und wie Eisenglanz irisirende

Eigenschaften.

[1]) Die Reagensglastrümmer sind sogleich durch Einwerfen in Salzsäure von dem anhaftenden feuergefährlichen Siliciummagnesium zu befreien.

Eigenschaften des krystallisirten

Prismen, die aber nur Aggregate von Tetraëdern und Oktaëdern sind, und fein zerrieben ein dunkelbraunes Pulver geben. Es ist härter als Glas, zeigt das specifische Gewicht 2,49 und ist ein vollkommener Leiter der Elektricität. Bis zur Weifsglühhitze in einem Strome von Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es weder, noch ändert es sein Gewicht und seinen Glanz. In stärkster Weifsglut schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit kohlensaurem Kalium zum Glühen erhitzt, zersetzt es unter Feuererscheinung die Kohlensäure, scheidet daraus Kohle ab und verwandelt sich in Siliciumdioxyd. Es wird von keiner Säure angegriffen, dagegen von einem Gemische von Salpetersäure und Flufssäure, sowie beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge vollständig unter Wasserstoffentwickelung aufgelöst. In trockenem Chlorgase gelinde geglüht, verbrennt es vollständig zu flüssigem Chlorsilicium. In feuchtem Chlorgase geglüht, geht es in Siliciumdioxyd über. Freies Fluor führt das Silicium schon ohne äufsere Erwärmung unter Feuererscheinung in Fluorsilicium SiF_4 über.

und des amorphen Siliciums.

Das **amorphe Silicium** bildet dagegen ein dunkelbraunes, wie Kohle abfärbendes Pulver, leitet die Elektricität nicht, löst sich in Flufssäure und verbrennt beim Erhitzen namentlich im Sauerstoffgase leicht zu Siliciumdioxyd. Beim starken Erhitzen unter Luftabschlufs, sowie beim Umkrystallisiren aus geschmolzenem Zink oder Aluminium geht es in die krystallisirte Modifikation über.

Geschichtliches.

Das amorphe Silicium wurde zuerst von **Berzelius** 1823 dargestellt, das krystallisirte von **H. Sainte-Claire Deville** entdeckt und von ihm und **Wöhler** näher studirt.

Siliciumdioxyd, SiO_2.

Synonyma: Kieselsäureanhydrid, Kieselerde, Kieselsäure; Acide siliceux (franz.); silicions earth (engl.); Кремневая кисдота *(kremnjewaja kislota, russ.).*

Molekulargröfse unbekannt; $SiO_2 = 59,94$. Specifisches Gewicht des Bergkrystalles (Wasser = 1) 2,6, des Tridymits 2,3 bis 2,4, der amorphen Kieselerde 2,2. Prozentische Zusammensetzung: 52,99 Prozent Sauerstoff, 47,01 Prozent Silicium.

Vorkommen.

Kieselerde und Silikate gehören zu den verbreitetsten Körpern auf der Erde und finden sich besonders im Mineralreiche in zahlreichen Mineralien und Gebirgsarten. Alle Gesteine, in denen der Kalk nicht den Hauptbestandteil ausmacht, bestehen zum gröfsten Teile aus Kieselerde oder aus Silikaten. Krystallisirte Kieselerde (Siliciumdioxyd) findet sich mehr oder weniger rein als **Bergkrystall**, **Quarz**, **Quarzsand**, **Sandstein**, **Amethyst**, in den **Kieselsteinen**, während **Jaspis**, **Feuerstein**, **Chalcedon**, **Achat**, **Opal** (**Kieselsinter**) und **Kieselgur** zu den Polykieselsäuren zu gehören scheinen, da sie beim Glühen Wasser verlieren. Mineralien

und Gebirgsarten, welche aus Silikaten bestehen, sind unter anderen: Feldspat, Hornblende, Augit, Granat, Granit und Thonschiefer. Kieselsäure ist ferner ein Bestandteil aller Mineralquellen und besonders des Wassers vulkanischer Gegenden; so findet sie sich in den heifsen Quellen des Reikums und im kochenden Geysir auf Island, an deren Ausflufsöffnungen sich beträchtliche Inkrustationen von Kieselsäure (Kieselsinter) bilden. Erwähnenswert ist ferner das Vorkommen der Kieselerde als Hüttenprodukt in den Spalten des Gestelles und den Eisensauen der Hochöfen. Diese Kieselerde stellt seidenglänzende Fasern dar, die in konzentrischen Lagen um einen Mittelpunkt gruppirt sind. — Auch im Pflanzenreiche sind Kieselerde und Silikate sehr verbreitet; die Asche aller Pflanzen enthält geringe Mengen davon. In erheblicher Menge finden sie sich in der Asche der Halme der gröfseren Gräser, in den Halmen der Cerealien, im Schachtelhalme, Bambusrohr, in der glänzenden Rinde des sogenannten spanischen Rohres und in gewissen Equisetaceen, so *Equisetum hiemale* und *arvense*. Wegen des grofsen Kieselerdegehaltes der Asche dieser Pflanzen [über die Hälfte des Gewichtes der Asche von Equisetum besteht aus Kieselerde und die Asche von *Calamus Rotang* (spanisches Rohr) besitzt geradezu die Zusammensetzung eines Calcium-Magnesiumsilikats] wird dieselbe häufig zum Schleifen und Poliren benutzt. Im Tierreiche treten zwar Kieselerde und Silikate mehr zurück, doch finden sie sich auch hier in erheblicher Menge als Bestandteil des Panzers gewisser Infusorien: das Residuum der Verwesung dieser Tiere ist der Kieselgur oder die Infusorienerde, wie sie z. B. bei Berlin und bei Oberohe in der Lüneburger Heide vorkommt. Die Lüneburger Infusorienerde enthält 87 Prozent Kieselerde und zählt wahrscheinlich zu den Polykieselsäuren. In den höheren Tierklassen findet sich die Kieselerde vorzüglich in den Vogelfedern, in welchen sie bei den körnerfressenden Vögeln oft an 40 Prozent der Asche der Federn ausmacht, aufserdem auch in den Haaren der Tiere und des Menschen. Auch in den übrigen Geweben und im Blute der Tiere ist Kieselerde nachgewiesen, jedoch nur in äufserst geringen Spuren.

In den Halmen der Cerealien und gewisser Equisetaceen.

In Infusorienpanzern und Vogelfedern.

Darstellung.

Chemisch reine Kieselerde im amorphen Zustande erhält man, indem man eine nicht zu verdünnte Auflösung von kieselsaurem Kalium oder Natrium (Wasserglas) mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Kieselsäure als Hydrat abscheidet. Man verdunstet zur Trockne und nimmt den Rückstand mit kochendem Wasser auf; es bleibt Kieselerde zurück, die gewaschen, getrocknet und geglüht wird. Auch durch Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser kann Kieselerde erhalten werden.

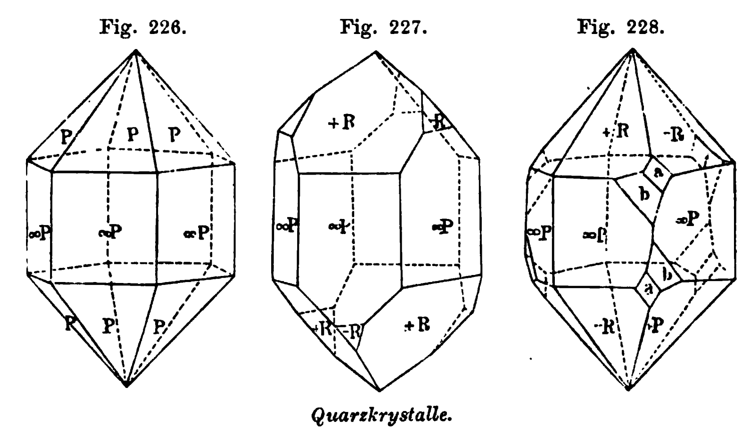
Eigenschaften.

Die reinste krystallisirte Kieselerde ist das unter dem Namen Bergkrystall bekannte Mineral. Der Bergkrystall stellt gewöhnlich farblose, vollkommen durchsichtige, grofse, dem rhomboëdrischen Systeme angehörige Krystalle dar, deren Hauptform: ein regelmäfsiges sechsseitiges Prisma, durch eine sechsseitige Pyramide zugespitzt ist

Berg-krystall.

(Figur 226 bis 228). Der Bergkrystall besitzt eine bedeutende Härte, ritzt Glas, schmilzt auch in den höchsten Temperaturen unserer Schmelzöfen nicht, wohl aber im Knallgasgebläse, und ist überhaupt eine im hohen Grade unveränderliche Substanz. Er wird von allen

Fig. 226. Fig. 227. Fig. 228.



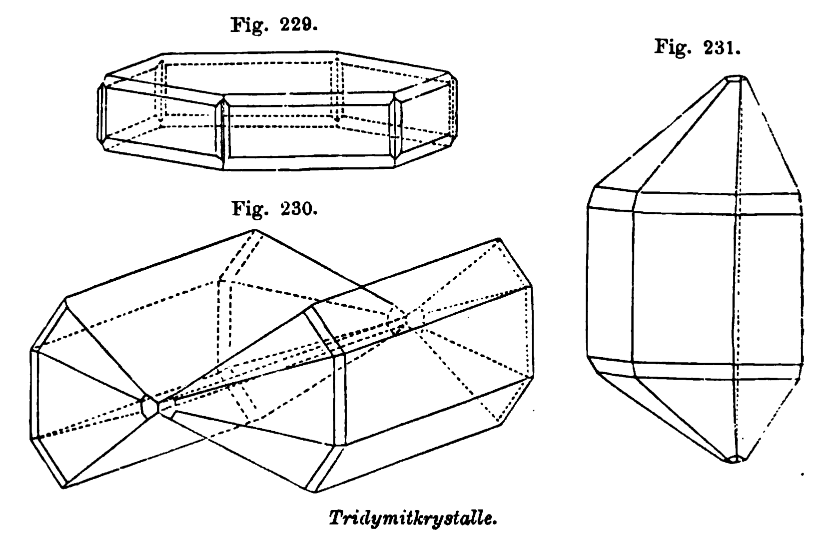
Quarzkrystalle.

Lösungsmitteln, mit Ausnahme der Flufssäure, nicht angegriffen, von letzterer aber ziemlich lebhaft. Auch kaustische Alkalien wirken bei sehr hoher Temperatur darauf ein.

Tridymit.

Eine andere Krystallform von derselben Härte, aber niedrigerem specifischen Gewicht ist der Tridymit (vom griechischen *τρίδυμοι*,

Fig. 229. Fig. 230. Fig. 231.



Tridymitkrystalle.

tridymoi, die Drillinge), welcher fast immer in Drillingskrystallen vorkommt (Figur 229 bis 231).

Amorphe Kieselerde. Amorphe Kieselerde ist ein weifses, sehr leichtes, sich rauh anfühlendes und zwischen den Zähnen knirschendes Pulver, welches durch Glühen eine grofse Härte erlangt. In chemischer Beziehung unterscheidet sich die amorphe Kieselerde von der krystallisirten dadurch, dafs erstere von wässerigen Lösungen der kaustischen Alkalien aufgelöst wird, während dies bei der krystallisirten nicht der Fall ist. Amorphe Kieselsäure kommt in der Natur in wasserhaltigem Zustande (Polykieselsäuren) als Opal vor; löst man diesen in Kalilauge, so hinterbleibt ein krystallinisches Pulver von Tridymit. Alle Modifikationen der Kieselerde schmelzen im Knallgasgebläse zu durchsichtigen Gläsern und sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben.

Ortho- und Metakieselsäure. Die einfachsten Silikate leiten sich von der Orthokieselsäure H_4SiO_4 oder von der Metakieselsäure H_2SiO_3 ab; zu der ersten Reihe gehört z. B. der Olivin, der Phenakit, der Dioptas, zur zweiten Reihe (Metasilikate) der Wollastonit, Augit, Leucit, Smaragd.

Versetzt man die konzentrirte wässerige Auflösung eines kieselsauren Alkalis (Wasserglas) mit einer geringen Menge Salzsäure oder einer anderen Säure, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte, die sich jedoch in überschüssig zugesetzter Säure wieder auflöst. Diese Gallerte ist Orthokieselsäure $Si(OH)_4$, welche in Wasser, in Säuren und in Alkalien in reichlicher Menge löslich ist, aber beim Trocknen Wasser verliert und sich in Metakieselsäure H_2SiO_3 verwandelt. Auch durch Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser erhält man Orthokieselsäure. Aus der Löslichkeit der Orthokieselsäure in Wasser erklärt sich das Vorkommen der Kieselsäure in Quell- und Mineralwässern, in den heifsen Quellen auf Island, und die allmähliche Abscheidung aus diesen in der Form des Kieselsinters.

Vorkommen.

Fig. 232.



Dialysator.

Lösliche Kieselsäure. Setzt man zu einem Überschusse von verdünnter Salzsäure eine Lösung von kieselsaurem Natrium, so entsteht kein Niederschlag, die Orthokieselsäure bleibt gelöst. Die Lösung enthält aber aufserdem noch Salzsäure und Chlornatrium. Bringt man dieselbe in ein Gefäfs, dessen Boden aus einer halbdurchlässigen Scheidewand (S. 37), z. B. aus Schweinsblase oder Pergamentpapier besteht (Dialysator), und senkt dieses Gefäfs so weit in ein gröfseres mit destillirtem Wasser gefülltes, dafs die Flüssigkeit in beiden Gefäfsen in gleichem Niveau steht (Figur 232), so gehen, wenn das äufsere Wasser öfters

gewechselt wird, allmählich alle Salzsäure und alles Chlornatrium durch die Scheidewand und finden sich nun im äufseren Wasser, die Kieselsäure bleibt aber im Dialysator in Lösung zurück. Die Salzsäure und das Chlornatrium haben demnach ein bedeutendes Diffusionsvermögen durch Pergamentpapier, die Kieselsäure aber so gut wie keines.

Dialyse.

Auf ähnliche Weise lassen sich zahlreiche andere Trennungswirkungen hervorrufen, und es zeigt sich als allgemeine Regel, dafs gewisse, namentlich aber krystallisirbare Stoffe ein grofses, amorphe, gallertartige dagegen ein geringes Diffusionsvermögen besitzen. Man hat erstere daher Krystalloid- und letztere Colloidsubstanzen, den Vorgang der Trennung aber Dialyse genannt. Den Diffusionsvorgang bezeichnet man mit dem Namen Osmose. Dieses von Graham ermittelte merkwürdige Verhalten der verschiedenen Stoffe ist praktischer Verwertung vielfach fähig; so können wir z. B. durch Dialyse Arsenik oder Alkaloide (Strychnin) von beigemengten organischen Colloidsubstanzen trennen, und davon bei forensisch-chemischen Expertisen Nutzen ziehen u. a. m.

Die wässerige Lösung des Kieselsäurehydrats rötet Lackmus deutlich, ist geschmacklos, klar und farblos und gelatinirt nach einiger Zeit von selbst. Noch rascher erfolgt die Ausscheidung durch Erhitzen der Lösung an der Luft, oder durch Einwirkung von Kohlensäure oder kohlensauren Salzen. Einmal ausgeschieden ist dieses Kieselerdehydrat in Wasser kaum mehr löslich.

Polykieselsäuren.

Die Analyse der im Mineralreiche so aufserordentlich verbreiteten kieselsauren Salze (Silikate) ergiebt, dafs sie sich nur zum Teil direkt von der Ortho- oder Metakieselsäure ableiten. Man ist daher zur Aufstellung noch weiterer in solchen Silikaten enthaltener Kieselsäuren genötigt. Durch Austritt von Wasser aus mehreren Molekülen normaler Kieselsäure können nun eine Anzahl Kieselsäuren abgeleitet werden:

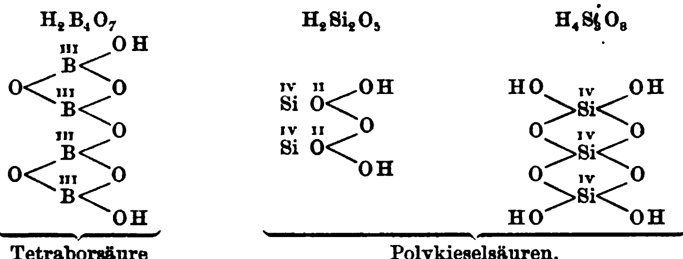
$$2(H_4SiO_4) - 2H_2O = H_4Si_2O_6$$
$$2(H_4SiO_4) - 3H_2O = H_2Si_2O_5$$
$$3(H_4SiO_4) - 2H_2O = H_8Si_3O_{10}$$
$$3(H_4SiO_4) - 4H_2O = H_4Si_3O_8.$$

Derartige Säuren, deren allgemeine Formel demnach

$$m(H_4SiO_4) - n\,H_2O$$

ist, werden als Polykieselsäuren bezeichnet und in verschiedenen Silikaten angenommen. Wenn man für m und n jede beliebige ganze Zahl setzen darf, so ergiebt sich hieraus eine kaum übersehbare Zahl von Kieselsäuren.

Als Beispiele für die Atomverkettung in derartigen Polysäuren oder Anhydrosäuren, zu welchen auch die Tetraborsäure (S. 379) gehört, geben wir nachstehende Strukturformeln:



Wie andere drei- und mehrbasische Säuren (Borsäure, Phosphorsäure, Arsensäure), so ist auch die Kieselsäure zur Glasbildung befähigt, welche auf folgenden Prozessen beruht.

Kieselsäure bildet Glas.

Die Anhydride der genannten Säuren vermögen basische Metalloxyde im Schmelzflusse aufzulösen (vergl. bei Metaphosphorsäure S. 337 und bei Borsesquioxyd S. 377), und zwar innerhalb gewisser Grenzen nicht nach konstanten, sondern nach veränderlichen Verhältnissen. Für die Kieselsäure sind die Grenzen das Metasilikat auf der einen, das Orthosilikat auf der anderen Seite:

Theorie der Borat-, Phosphat- und Silicatgläser.

$$SiO_2 + CaO = CaSiO_3,$$
Calcium-metasilikat

$$SiO_2 + 2CaO = Ca_2SiO_4;$$
Calcium-orthosilikat

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2,$$
Natrium-metasilikat

$$SiO_2 + 2Na_2CO_3 = Na_4SiO_4 + 2CO_2.$$
Natrium-orthosilikat

Zwischen diesen Grenzen, ein bis zwei Molekülen des zweibasischen Oxyds oder Carbonats, kann die Menge des zum Silikat löslichen basischen Oxyds beliebig gewählt werden; immer erhält man eine ganz gleichförmige, mehr oder minder strengflüssige Schmelze, welche offenbar aus einem Gemenge von komplexen Polysilikaten besteht und daher wenig Neigung zur Krystallisation zeigt. Beim Abkühlen werden solche Schmelzen erst zähflüssig, dann hart und spröde, bleiben aber dabei völlig amorph, bilden daher durchsichtige Gläser.

Auf der amorphen Struktur beruhen die wertvollen Eigenschaften des Glases. Krystallisiren aus einem Glasflusse, z. B. infolge sehr langsamen Abkühlens oder nachträglichen längeren Erhitzens auf mäfsige Glühtemperatur, bestimmte Silikate aus, so ist das Glas sofort undurchsichtig, brüchig und wertlos.

Dafs die Silikate eine sehr verschiedenartige Konstitution besitzen, erhellt schon daraus, dafs viele derselben auch durch die stärksten Säuren bei Kochhitze nicht zersetzt werden, während aus anderen beim Kochen mit Säuren die Kieselsäure leicht als Kieselgallerte abgeschieden wird. Die Zerlegung eines Silikats durch Säuren oder Alkalien, wobei

Silikatanalyse.

die Kieselsäure entweder abgeschieden wird oder sich mit dem Alkali verbindet, ist eine Operation, die man Aufschliefsen nennt. Von Fluorwasserstoffsäure werden alle Silikate zerlegt, indem sich Kieselfluorwasserstoff und Wasser bilden. Es beruht hierauf das Ätzen des Glases durch Flufssäure.

Siliciumwasserstoff, SiH_4.

Molekulargewicht $SiH_4 = 32{,}18$. Prozentische Zusammensetzung 87,57 Prozent Silicium, 12,43 Prozent Wasserstoff.

Bildung und Darstellung.

Das Siliciumwasserstoffgas bildet sich, ähnlich dem Arsenwasserstoff (S. 361), beim Auflösen einer Legirung von Silicium und Magnesium in verdünnter Salzsäure:

$$SiMg_2 + 4\,HCl = SiH_4 + 2\,MgCl_2;$$

aufserdem bei der elektrolytischen Zerlegung des Chlorkaliums, Chlornatriums, Chlorammoniums, Eisen- und Manganchlorürs und des Chloraluminiums, bei Anwendung von siliciumhaltigem Aluminium als Pol einer galvanischen Zelle, wobei sich das Aluminium rasch auflöst und sich von seiner Oberfläche Gasblasen erheben, welche ein Gemenge von Wasserstoff- und Siliciumwasserstoffgas sind. Auch bei der Auflösung von siliciumhaltigem Aluminium in verdünnter Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich neben viel Wasserstoff etwas Siliciumwasserstoff. Reinen Siliciumwasserstoff erhält man durch die Behandlung von Siliciumtriäthylhydrür $Si(C_2H_5)_3H$ mit Natrium.

Eigenschaften.

Siliciumwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches bei -11° unter einem Drucke von etwa 50 Atmosphären zur Flüssigkeit verdichtbar ist; der kritische Punkt liegt bei 0°. Das gewöhnliche Siliciumwasserstoffgas entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt mit weifser Flamme unter Auftreten eines weifsen Rauches von Siliciumdioxyd. Vollkommen rein aber ist es ähnlich dem reinen Phosphorwasserstoffgase nicht selbstentzündlich, entzündet sich jedoch schon bei geringer Temperaturerhöhung. Mit Sauerstoffgas gemengt, explodirt es unter Feuererscheinung. Läfst man Siliciumwasserstoffgas aus der Mündung einer Glasröhre herausbrennen, und hält in die Flamme eine Schale von weifsem Porzellan, so bilden sich auf letzterer braune Flecken von amorphem Silicium. Die durch Verbrennung des Siliciumwasserstoffgases gebildete Kieselerde bildet, wie beim Phosphorwasserstoff, schöne ringförmige Nebel. Durch eine Röhre geleitet, die an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, setzt es einen spiegelnden Anflug von amorphem Silicium in der Röhre ab. In Wasser und Salzwasser ist es unlöslich und von verdünnter Schwefel- und Salzsäure wird es nicht verändert. Durch Ätzkali wird es unter Vermehrung seines Volumens zersetzt; im Chlorgase entzündet es sich.

Siliciumoxalsäure.

Das Silicium zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Kohlenstoff auch darin, dafs sich komplexe Verbindungen herstellen lassen, in denen mehrere Siliciumatome mit einander kettenartig verknüpft sind. Diese Siliciumverbindungen, welche man ihrer Konstitution nach als organische Verbindungen bezeichnen könnte, sind aber gröfstenteils aufserordentlich leicht zersetzlich. Am bekanntesten ist die Siliciumoxalsäure, $H_2Si_2O_4 = 121{,}88$, welche sich bei der Zersetzung des Siliciumhexachlorids Si_2Cl_6 durch Eiswasser bildet. Sie enthält 52,11 Prozent Sauerstoff, 46,25 Prozent Silicium und 1,64 Prozent Wasserstoff, ist weifs, amorph und besitzt reduzirende Eigenschaften.

Verbindungen des Siliciums mit Stickstoff und mit Schwefel.

So wie das Bor, verbindet sich auch das Silicium in hoher Temperatur direkt mit dem Stickstoff der Atmosphäre. Das **Stickstoffsilicium** stellt eine lockere, faserige, weifse bis bläuliche, dem Bergkork (einem feinfilzigen Asbest) ähnliche Masse dar, welche, mit Kalihydrat geschmolzen, reichlich Ammoniak entwickelt. Mit Wasserdampf und Kohlensäure geglüht, zerfällt es in kohlensaures Ammonium und amorphe Kieselerde. Es zersetzt übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich das Wasser und fängt in feuchtem Zustande bald an, nach Ammoniak zu riechen.

Stickstoffsilicium.

Siliciumdisulfid SiS_2 wird durch Eintragen von amorphem Silicium mit Schwefel in einen glühenden Tiegel oder durch Überleiten der Dämpfe des Schwefels über ein glühendes Gemenge von Kieselerde und Kohle erhalten. Im luftleeren Raume erhitzt, sublimirt es in weifsen seideglänzenden Nadeln, die durch Wasser in Kieselsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Siliciumdisulfid.

Verbindungen des Siliciums mit den Halogenen.

Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$.

Molekulargewicht $SiCl_4 = 168{,}88$. Specifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,52. Dampfdichte (Luft = 1) 5,939 (berechnet 5,849). Prozentische Zusammensetzung: 83,31 Prozent Chlor, 16,69 Prozent Silicium. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Siliciumtetrachloriddampf wiegen 0,7537 g und enthalten rund 200 ccm Chlorgas neben 0,1257 g Silicium.

Man erhält das Siliciumchlorid durch Erhitzen von Silicium in einem Strome von Chlorgas, oder indem man ein Gemenge von Kieselerde und Kohle im Chlorgasstrome glüht.

Darstellung.

Das Siliciumchlorid stellt eine farblose bewegliche Flüssigkeit dar, welche an der Luft saure, weifse Dämpfe ausstöfst und bei 59° siedet. In Berührung mit Wasser zersetzt es sich in Chlorwasserstoff und Kieselerde:

Eigenschaften.

$$SiCl_4 + 2\,H_2O = 4\,HCl + SiO_2.$$

Leitet man seinen Dampf durch ein weifsglühendes Porzellanrohr, so verwandelt es sich teilweise in **Siliciumoxychlorid** (s. unten). Bei der Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoffgas auf Siliciumchlorid bildet sich neben anderen Produkten Siliciumchlorohydrosulfid.

Siliciumhexachlorid $Si_2Cl_6 = Cl_3Si{-}SiCl_3$ bildet sich, wenn Siliciumchlorid wiederholt bei sehr hoher Temperatur über geschmolzenes Silicium geleitet wird, leichter aber beim gelinden Erwärmen der entsprechenden Jodverbindung: Siliciumhexajodid mit Quecksilberchlorid. Es bildet bei niederer Temperatur farblose Krystallblätter, welche bei — 1° zu einer leicht beweglichen, bei 147° siedenden Flüssigkeit schmelzen. In der Glühhitze zerfällt es in Siliciumtetrachlorid und Silicium:

Siliciumhexachlorid.

$$2\,Si_2Cl_6 = 3\,SiCl_4 + Si;$$

mit Eiswasser bildet es Siliciumoxalsäure (vergl. vorige Seite):

$$Cl_3Si{-}SiCl_3 + 4\,H_2O = HOOSi{-}SiOOH + 6\,HCl.$$

Silicium-chloroform.

Wenn man krystallisirtes Silicium in einem Strome von Chlorwasserstoffgas nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, so bildet sich neben Siliciumchlorid die Verbindung $SiHCl_3$, welche ihrer Zusammensetzung nach als Siliciumchlorid betrachtet wird, in welchem ein Atom Cl durch H ersetzt ist. Sie stellt eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von heftigem Geruche und dem specifischen Gewichte 1,6 dar, an der Luft stark rauchend und Alles mit einem weifsen Hauche belegend. Ihr Siedepunkt liegt annähernd bei $+36^0$. Ihr Dampf, mit Luft gemengt, ist explosiv, sehr leicht entzündlich, und verbrennt mit grünlicher Flamme zu Kieselerde und Salzsäure. Durch ein glühendes Rohr geleitet, wird sie in amorphes Silicium, Siliciumchlorid und Chlorwasserstoff umgesetzt. Von Wasser von 0^0 wird sie momentan unter starker Erhitzung in Chlorwasserstoff und Siliciumhydroxyd verwandelt. Chlor führt sie in Siliciumchlorid und Salzsäure über.

Das Siliciumchloroform bildet sich auch bei der Einwirkung von Siliciumwasserstoff auf Phosphorchlorid, Antimonchlorid oder Zinnchlorid.

Silicium-oxychlorid.

Siliciumoxychlorid $Si_2OCl_6 = Cl_3Si{-}O{-}SiCl_3$ entsteht zugleich mit anderen wenig gekannten Oxychloriden, wenn der Dampf von Siliciumchlorid mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoffgas durch eine stark erhitzte Porzellanröhre geleitet wird. Die farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit siedet bei 136^0 und zersetzt sich mit Wasser in Kieselerde und Salzsäure.

Silicium-chlorohydrosulfid.

Siliciumchlorohydrosulfid $SiCl_3SH$ entsteht bei der Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoffgas auf Siliciumchlorid:

$$SiCl_4 + H_2S = SiCl_3SH + HCl$$

als eine unangenehm stechend riechende, bei $+96^0$ siedende, an feuchter Luft in Siliciumdioxyd, Salzsäure und Schwefel sich zersetzende Flüssigkeit. Brom verwandelt sie in Siliciumchlorobromid, eine dem Siliciumchlorid sehr ähnliche, bei $+80^0$ siedende Flüssigkeit.

Silicium mit Brom und Jod.

Das Siliciumtetrabromid $SiBr_4$ ist farblos, schmilzt bei -12^0 und siedet bei $+150^0$; das specifische Gewicht beträgt 2,82. Siliciumtetrajodid SiJ_4 bildet farblose Oktaëder vom Schmelzpunkt $120^1/_2{}^0$ und siedet bei 290^0. Siliciumbromoform $SiHBr_3$ hat das specifische Gewicht 2,7 und siedet bei 115^0; das Siliciumjodoform $SiHJ_3$ besitzt das specifische Gewicht 3,36 und siedet bei 220^0.

Siliciumtetrafluorid, SiF_4.

Molekulargewicht $SiF_4 = 103{,}74$. Schmelzpunkt -102^0. Gasdichte (Luft = 1) 3,57 (berechnet 3,59). Prozentische Zusammensetzung: 72,84 Prozent Fluor, 27,16 Prozent Silicium. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Siliciumtetrafluorid wiegen 0,4635 g und enthalten rund 200 ccm Fluorgas neben 0,1259 g Silicium.

Darstellung.

Siliciumfluorid erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Fluorcalcium und Kieselerde mit konzentrirter Schwefelsäure:

$$SiO_2 + 2CaF_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + SiF_4 + 2H_2O.$$

Über Quecksilber aufgefangen (S. 283) bildet das Fluorsilicium ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft dicke weifse Dämpfe ausstofsendes Gas, welches durch starken Druck flüssig erhalten werden kann und bei — 102° erstarrt. **Eigenschaften.**

Mit Wasser zersetzt es sich sogleich; es scheidet sich Kieselsäurehydrat aus und es bleibt eine eigentümliche Säure gelöst. Der Analogie mit dem Siliciumchloride nach müfste Fluorsilicium und Wasser Flufssäure und Kieselsäure geben, in Wirklichkeit aber tritt bei der Zersetzung ein Teil unzersetzten Fluorsiliciums an den durch die Zersetzung gebildeten Fluorwasserstoff und bildet damit die Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiF_6. Diese Säure ist eine Doppelverbindung, entstanden aus der chemischen Vereinigung von 1 Molekül Siliciumfluorid mit 2 Molekülen Fluorwasserstoff: **Kieselfluorwasserstoffsäure.**

$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = H_4SiO_4 + 2\,H_2SiF_6.$$

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine starke Säure, welche mit Basen Salze bildet, indem ihr Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Metall ersetzt wird. Ein solches Salz ist das Kieselfluorkalium K_2SiF_6, seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$H_2SiF_6 + 2\,KOH = K_2SiF_6 + 2\,H_2O.$$

Siliciumcarbid, SiC.

Synonyma: Siliciummonocarbid, Carborundum.

Molekulargewicht SiC = 40,10. Specifisches Gewicht 3,22 bei 15°. Prozentische Zusammensetzung: 70,27 Prozent Silicium, 29,93 Prozent Kohlenstoff.

Kohle wirkt auf Quarzsand erst bei sehr hoher Temperatur ein; bei der Temperatur des elektrischen Ofens bildet sich dabei nicht freies Silicium, sondern eine Verbindung des Siliciums mit Kohlenstoff: **Darstellung.**

$$SiO_2 + 3\,C = SiC + 2\,CO.$$

Man setzt zur Darstellung des Siliciumcarbids eine innige Mischung von gleichen Gewichtsteilen Quarzsand und Kokspulver unter Zusatz von 12 Prozent Chlornatrium einem sehr starken elektrischen Strome aus, so dafs die Mischung weifsglühend wird. Die Umsetzung erfolgt bei einer Temperatur von etwa 3500°.

Das Siliciumcarbid bildet durchsichtige rhombische Tafeln, welche die Härte 9,5 besitzen und durch ihre Unlöslichkeit in Säuren, selbst in Flufssäure, ausgezeichnet sind. Das technische Produkt besitzt meist eine grünliche Farbe. Es verbrennt selbst im fein verteilten Zustande nur äufserst schwierig und unvollständig im Sauerstoffstrome und läfst sich nur durch Schmelzen mit Ätzalkalien leicht zersetzen. **Eigenschaften.**

Das Siliciumcarbid dient unter dem Namen Carborundum infolge seiner ganz aufserordentlichen Härte als Schleifmaterial, zur Darstellung **Verwendung.**

von Schleifrädern und Schleifsteinen und zum Schneiden von Glas; es vermag in der Technik den Diamantstaub (S. 385) zu ersetzen.

Silicium-dicarbid. Auch ein Dicarbid des Siliciums SiC_2 sowie verschiedene Verbindungen des Siliciums mit Kohlenstoff und Sauerstoff, Kohlenstoff und Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff sind bekannt.

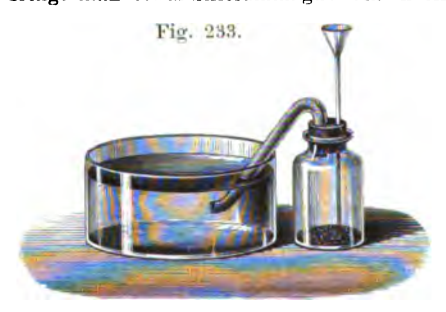
Chemische Technik und Experimente.

Darstellung von Silicium im amorphen und krystallisirten Zustande. Das amorphe Silicium erhielt man früher durch Einwirkung von Kalium auf Kieselfluorkalium, das krystallisirte durch Schmelzen eines Gemenges von Aluminium mit dem 20- bis 40 fachen Gewichte wohl getrockneten Kieselfluornatriums, oder durch Schmelzen von Aluminium mit Wasserglas und Kryolith in einem hessischen Tiegel (der Kryolith ist ein aus Fluoraluminium und Fluornatrium bestehendes Mineral). Ferner erhielt man es, indem man die Dämpfe von Chlorsilicium über glühend geschmolzenes Aluminium leitete; oder endlich durch Schmelzen eines innigen Gemenges von Kieselfluorkalium, Natrium und Zink.

Sehr viel bequemer ist die auf Seite 459 beschriebene Methode mit Magnesium. Neuerdings ist aber zur Darstellung von Silicium empfohlen worden, Fluorsilicium mit metallischem Natrium umzusetzen (Hempel und v. Hasy). Das käufliche Silicium wird hergestellt, indem man Quarzpulver (40 Teile) mit Holzkohle (15 Teile) und Ätzkalk (15 Teile) unter Zusatz von etwas Manganoxyd (5 Teile) im elektrischen Ofen schmilzt und das Produkt erst mit kalter Flufssäure, dann mit siedender Salzsäure auszieht.

Selbstentzündung des Siliciumwasserstoffs. Um die Selbstentzündlichkeit des Siliciumwasserstoffs zu zeigen, bringt man etwas Siliciummagnesium in ein kleines Fläschchen, welches man mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen luftdicht verschliefst. Die eine Bohrung nimmt eine bis nahezu auf den Boden reichende Trichterröhre, die andere eine dicht unter dem Korke endigende weite Gasleitungsröhre auf (Figur 233), welche in eine mit Wasser gefüllte Schale mündet. Man füllt nun das ganze Fläschchen samt Gasleitungsröhre mit luftfreiem (ausgekochtem) Wasser, und giefst durch die Trichterröhre in kleinen Portionen konzentrirte Salzsäure ein. Die Gasentwickelung beginnt sogleich. Es ist darauf zu sehen, dafs durch das Eingiefsen der Salzsäure keine Luft mit eindringt, was gefährliche Explosion veranlassen könnte.

Fig. 233.



Selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas.

Darstellung von Chlorsilicium. Um Chlorsilicium $SiCl_4$ darzustellen, ist das rohe amorphe Silicium, wie man es als direktes Reaktionsprodukt aus Seesand mit Magnesiumpulver erhält (S. 459), ein vorzügliches Ausgangsmaterial. Man füllt damit ein horizontal in einem Verbrennungsofen liegendes Rohr von 2 cm Weite aus nicht zu leicht schmelzbarem Glase zur Hälfte an und leitet bei gelinder Wärme einen Strom trockenen Chlorgases darüber. Das abdestillirende Chlorsilicium wird in einer mit Kältemischung aus Eis und Kochsalz umgebenen Vorlage verdichtet, während das überschüssige Chlorgas in Natronlauge aufgefangen wird. Das grünliche Produkt wird mit etwas Quecksilber ge-

schüttelt und dann aus dem Wasserbade mit eingesenktem Thermometer und vorgelegtem Kühler abdestillirt.

Darstellung des Fluorsiliciums.

Zur Darstellung von Fluorsilicium erhitzt man gleiche Teile Flufsspat und Glaspulver mit 6 bis 8 Teilen konzentrirter Schwefelsäure und leitet das sich entwickelnde Gas über Quecksilber. Der dazu dienende Apparat ist ein gewöhnlicher Gasentwickelungsapparat, bestehend aus einem Kolben



Fig. 234.



Zersetzung von Fluorsilicium durch Wasser.

und einer Leitungsröhre, welche aber beide vor dem Versuche sorgfältig getrocknet sein müssen, da bei Gegenwart von Feuchtigkeit das Fluorsilicium sich zersetzt.

Zersetzung des Fluorsiliciums durch Wasser.

Man entwickelt Fluorsilicium auf die gewöhnliche Weise und bringt das Ende der vollkommen trockenen Leitungsröhre in eine in einem Glascylinder befindliche, den Boden desselben etwa 15 mm hoch bedeckende Quecksilberschicht (Fig. 234); erst wenn die Leitungsröhre in das Quecksilber taucht, füllt man den Cylinder mit Wasser auf. — Brächte man die Mündung der Glasröhre unmittelbar unter Wasser, so würde das Innere derselben davon benetzt, die Ausscheidung der Kieselgallerte ginge schon in der Glasröhre selbst vor sich und würde leicht eine Verstopfung derselben herbeiführen. Aus demselben Grunde darf man auch die Leitungsröhre nicht durch das Wasser in die Quecksilberschicht tauchen, sondern man giefst das Wasser erst dann auf das Quecksilber, wenn das Ende der Röhre sich bereits unter dem Quecksilber befindet.

Jede Gasblase tritt sonach zuerst in das Quecksilber und gelangt von da in das Wasser, wo sogleich die Zersetzung und die gallertartige Ausscheidung der Kieselsäure stattfindet. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit ist verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure.

Germanium, Ge.

Synonymon: Ekasilicium.

Zeichen Ge (nach Mendelejeff Es). Atomgewicht Ge = 71,93. Specifisches Gewicht 5,47 bei 20°. Schmelzpunkt etwa 900°. Zwei- und vierwertig.

Vorkommen.

Das Germanium bildet in Verbindung mit Silber und Schwefel ein eigenartiges Mineral, welches von Weisbach als Argyrodit bezeichnet und bisher nur bei Freiberg in Sachsen aufgefunden worden ist. Der Name Germanium deutet auf dieses zuerst und ausschliefslich in Deutschland beobachtete Vorkommen hin. Seitdem ist das Vorkommen von Germanium auch in einigen amerikanischen, skandinavischen und finnischen Mineralien wahrscheinlich gemacht worden, doch tritt dieses Element hier anscheinend nur in äufserst geringen Mengen auf. Der Argyrodit enthält 6 bis 7 Prozent Germanium neben 73 bis 75 Prozent Silber, 17 bis 18 Prozent Schwefel und Spuren von Quecksilber, Eisen und Arsen; da der Argyrodit selbst nur spärlich als dünner Anflug auf anderen Silbererzen vorkommt, so mufs das Germanium als eines der seltensten Elemente bezeichnet werden.

Darstellung.

Zur Darstellung des Germaniums in freiem Zustande kann man genau so verfahren, wie beim Silicium:

$$GeO_2 + 2\,Mg = Ge + 2\,MgO;$$

da die Verbindungen des Germaniums aber leichter reduzirbar sind als diejenigen des Siliciums, so kann man zur Darstellung des freien Germaniums auch Germaniumdioxyd mit Kohle reduziren oder in der Hitze Wasserstoff auf Germaniumdioxyd GeO_2, Germaniumsulfid GeS_2 oder Kaliumgermaniumfluorid K_2GeF_6 einwirken lassen.

Eigenschaften.

Das Germanium ist ein grauweifser, metallglänzender Körper von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Es bildet reguläre Oktaëder und schmilzt vor dem Lötrohre zu einer glänzenden Kugel, die in ihrem Verhalten grofse Ähnlichkeit mit dem Antimon zeigt. Sie stöfst bei energischer Erhitzung einen weifsen Rauch aus und gerät unter Bildung eines weifsen Beschlages in treibende Bewegung. Läfst man die hellglühende Kugel auf glattes Papier fallen, so zerspringt sie gleich dem Antimon in viele kleine Kügelchen, welche auf dem Papier Bahnen in Gestalt hell punktirter Linien zurücklassen. Das Germanium steht somit nach seinen Eigenschaften in höchst merkwürdiger Beziehung sowohl zu ausgesprochenen Metalloiden, wie es die ebenfalls regulär krystallisirenden Elemente Kohlenstoff und Silicium sind, als auch zu den Metallen, von denen es das Zinn im chemischen Verhalten so vollständig nachahmt, dafs der wesentlichste Unterschied beider Elemente nur in der Flüchtigkeit des Germaniums gefunden werden kann, welche es wieder den Halbmetallen Arsen und Antimon nähert. Das Germanium ist somit ganz besonders geeignet, ein Ver-

ständnis zu eröffnen für den Zusammenhang der Metalloide mit den ihnen auf den ersten Blick so schroff gegenüberstehenden Metallen, welche mit ihren vielen gemeinsamen Eigenschaften eine einzige grofse Familie zu bilden scheinen.

Specifische Wärme des Germaniums.

Die specifische Wärme des Germaniums deutet darauf hin, dafs seine Atome sich nicht ganz frei bewegen (vergl. S. 41):

Atomwärmen der Elemente der Kohlenstoffgruppe bei Zimmertemperatur.

	Specif. Wärme	Atomwärme
Kohlenstoff (Diamant)	0,11	1,3
Silicium (regulär krystallisirt)	0,17	4,8
Germanium	0,074	5,3
Zinn	0,056	6,6

Von der Temperatur scheint die specifische Wärme des Germaniums nur in geringem Mafse abhängig zu sein.

Verbindungen des vierwertigen Germaniums.

Das Germanium liefert ein weifses, krystallinisches, in Wasser lösliches (kalt 1 : 250, heifs 1 : 95) Dioxyd GeO_2, in dessen wässeriger Lösung die Hydrate $Ge(OH)_4$ und $GeO(OH)_2$ vorhanden zu sein scheinen, welche der Orthokieselsäure und der Metakieselsäure entsprechen würden. Das Germaniumdioxyd hat saure Eigenschaften und wird daher auch als Germaniumsäure bezeichnet. Im Chlorgase entzündet sich pulverförmiges Germanium spontan, dichtes bei mäfsigem Erwärmen. Das dabei entstehende Germaniumtetrachlorid $GeCl_4$ ist eine farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,89 bei 18°, dem Siedepunkt 86° und der Dampfdichte 7,4. Das Tetrafluorid GeF_4 ist ein Gas, welches sich ganz analog dem Fluorsilicium bildet, und gegen Wasser, Flufssäure, Alkalisalze sich der entsprechenden Siliciumverbindung vollkommen analog verhält. Das Disulfid GeS_2 ist weifs, in Wasser löslich, aber in mäfsig verdünnter Schwefelsäure unlöslich; es fällt daher aus der schwefelsauren Lösung des Dioxyds durch Schwefelwasserstoff. Es ist eine ausgesprochene Sulfosäure, sehr leicht löslich in Alkalien, Schwefelalkalien, Schwefelammonium; seine wässerige Lösung schlägt Schwermetalle aus ihren Salzen in Form eigentümlicher Verbindungen nieder. Das Sulfogermaniat des Silbers ist der Argyrodit Ag_6GeS_5.

Zweiwertiges Germanium.

Während den Verbindungen des vierwertigen Germaniums ganz analoge Siliciumverbindungen entsprechen, fehlen diese für die Verbindungen des zweiwertigen Germaniums. Hier haben wir nur die Analogie mit dem Zinn, diese ist aber auch eine aufserordentlich nahe. Das Germaniumsulfür GeS unterscheidet sich von dem braunen Zinnsulfür nur durch eine etwas hellere Farbe; das Germaniumhydroxydul $Ge(OH)_2$ ist gelbrot, wenig in Schwefelsäure, leicht in Salzsäure löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche stark reduzirende Eigenschaften besitzt.

Germaniumchloroform.

Ganz analog dem Kohlenstoff und dem Silicium ist das Germanium in der Verbindung $GeHCl_3$, dem **Germaniumchloroform**, welches bei 72° siedet und, noch viel leichter als das gewöhnliche Chloroform, durch den Luftsauerstoff in eine dem Phosgen entsprechende Verbindung, das **Germaniumoxychlorid** $GeOCl_2$, übergeht. Auffallend ist die Lage der Siedepunkte der Chlorverbindungen des Kohlenstoffs, Siliciums, Germaniums, Zinns:

	Siedepunkt	Specif. Gewicht
Kohlenstofftetrachlorid	77°	1,6
Siliciumtetrachlorid	58°	1,5
Germaniumtetrachlorid	86°	1,9
Zinntetrachlorid	115°	2,3
Chloroform, $CHCl_3$	61°	1,33
Siliciumchloroform	42°	1,65
Germaniumchloroform	72°	—

Erkennung und Bestimmung.

Die Abscheidung des Germaniums und seine Trennung von anderen Elementen bietet aufsergewöhnliche Schwierigkeiten. Am besten fällt man es als Disulfid aus kalter Lösung, welche 20 Prozent freie Schwefelsäure enthält, durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, saugt den weifsen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Weingeist aus und röstet ihn dann vorsichtig an der Luft unter Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure. Das hinterbleibende Dioxyd löst man in wenig Flufssäure und fällt durch Chlorkaliumlösung das schwer lösliche Kaliumgermaniumfluorid K_2GeF_6, welches die gröfste Ähnlichkeit mit Kieselfluorkalium K_2SiF_6 besitzt und sich von der Germaniumfluorwasserstoffsäure H_2GeF_6 ableitet.

Geschichtliches.

Das Germanium wurde im Jahre 1886 von Clemens Winkler in Freiberg (Sachsen) entdeckt, nachdem Mendelejeff bereits 1872 auf Grund seines natürlichen Systems der chemischen Elemente (vergl. Schlufs) die Existenz eines Ekasiliciums vorausgesagt hatte. Die Auffindung dieses Elementes wurde zu einem ganz besonders wichtigen Prüfstein der chemischen Theorien, da Mendelejeff die Eigenschaften des noch nicht entdeckten Grundstoffs und selbst die physikalischen Konstanten seiner Verbindungen auf Grund der von ihm aufgefundenen Gesetzmäfsigkeiten mit aufserordentlicher Kühnheit bis in die kleinsten Details vorausberechnet hatte. Der Fall gleicht daher, mehr als irgend ein anderer in der Chemie, den astronomischen Voraussagungen über Existenz und Bahn eines unbekannten Himmelskörpers, die sich auf die an den Bewegungen der bekannten Himmelskörper beobachteten Störungen gründeten. Die meisten Angaben von Mendelejeff über das Ekasilicium, wenn auch keineswegs alle, sind durch die Entdeckung Winkler's in so überraschender Weise bestätigt worden, dafs diese jetzt als eine der festesten Stützen des periodischen Gesetzes gelten kann.

Dritter Teil.

Metalle.

Während die Metalle auf den ersten Blick durch ihre gemeinsamen mechanischen, optischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften gegenüber den so aufserordentlich stark individuell ausgeprägten Metalloiden eine einzige grofse Familie zu bilden scheinen, ergeben sich doch bei näherer Betrachtung bald wichtige Unterschiede in der chemischen Reaktionsfähigkeit und im specifischen Gewichte, welche es uns nahe legen, bestimmte Gruppen von Metallen gesondert zu betrachten. Diejenigen Metalle, welche ein niedriges specifisches Gewicht ($^1/_2$ bis 3) besitzen, werden als Leichtmetalle von denjenigen geschieden, welche das Gewicht eines gleichen Volumens Wasser um das 7- bis 22fache übertreffen. Letztere, die Schwermetalle, sind im Allgemeinen leichter im freien Zustande zu erhalten, mehr oder weniger beständig an der Luft, und wegen ihrer Bedeutung für die Metallindustrie zum Teil bereits seit dem Altertume allgemein bekannt. Bereits der Laie vermag aus diesen Schwermetallen eine Gruppe herauszufinden, welche durch ein besonders hohes Gewicht, einen aufsergewöhnlich starken Glanz, schöne Farbe, warmen Griff (hohe Leitfähigkeit, verbunden mit sehr niedriger specifischer Wärme), vollkommene Beständigkeit an der Luft und im Feuer, hervorragende Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit kostbar erscheinen. Der Chemiker weifs, dafs diese Metalle nur in freiem Zustande sehr beständig, zur Bildung von Verbindungen aber wenig geneigt sind; man nennt sie Edelmetalle, wie wir die ebenfalls nur in freiem Zustande beständigen Metalloide als Edelgase bezeichnet haben (S. 77 und 208). Wie an das Gold, so schliefst sich auch z. B. an das Zinn, an das Eisen eine Anzahl anderer ähnlicher Schwermetalle an.

Auch die Leichtmetalle zerfallen je nach ihrem chemischen Verhalten in verschiedene kleinere Abteilungen. Geben sie erdige,

weifse, unlösliche Oxyde, wie das Aluminium, so pflegt man sie Erdmetalle zu nennen; gewisse schwere, seltene Erden, die bei Glühhitze ein hohes Lichtemissionsvermögen besitzen, fafst man auch als Edelerden zusammen. Leichtmetalloxyde, welche schon durch schwache Säuren leicht gelöst werden und dem Wasser eine alkalische Reaktion erteilen, weil sie damit basische Hydroxyde bilden:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2,$$

nennt man alkalische Erden, die ihnen zu Grunde liegenden Elemente sind die Metalle der alkalischen Erden. Die reaktionsfähigsten aller Leichtmetalle sind aber die Alkalimetalle, welche wir zuerst behandeln.

I. Alkalimetalle:	*II. Alkalierdmetalle:*	*III. Magnesiumgruppe:*	*IV. Erdmetalle:*
Kalium	Baryum	Magnesium	Aluminium
Rubidium	Strontium	Zink	Gallium
Cäsium	Calcium	Cadmium	Indium
Natrium		Quecksilber	Thallium
Lithium		Beryllium	Edelerden

V. Eisengruppe:	*VI. Zinngruppe:*	*VII. Edelmetalle:*
Eisen	Zinn	Gold
Nickel	Blei	Platin
Kobalt	Wismut	Iridium
Mangan	Silber	Rhodium
Chrom	Kupfer	Palladium
Molybdängruppe		Osmiumgruppe.

I. Gruppe:

Alkalimetalle.

Die Alkalimetalle sind sehr weiche, an der Luft ungemein leicht veränderliche Metalle von weifser Farbe und schönem Glanz; die leichtesten aller Metalle, drei- bis fünfmal so leicht als das gleiche Volumen Aluminium. Sie sind ausgezeichnet durch die aufserordentliche Heftigkeit, mit der sie das Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen unter Bildung von sehr leicht löslichen Alkalihydroxyden, die die stärksten Basen sind und sehr ätzende Eigenschaften besitzen. Die Alkalihydroxyde sind nach der allgemeinen Form M-OH zusammengesetzt, worin M das Alkalimetall bedeutet. Sie lösen sich in Wasser unter starker Erhitzung und neutralisiren alle Säuren, konzentrirte unter explosionsartiger Reaktion:

$$M\text{-}OH + HCl = M\text{-}Cl + H_2O,$$
$$M\text{-}OH + HNO_3 = M\text{-}NO_3 + H_2O.$$

In den so entstehenden Salzen erscheinen die Alkalimetalle einwertig, wie in den Hydroxyden.

Bei den schwereren Alkalimetallen (Kalium und mehr noch Rubidium und Cäsium) deutet eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von Polyhalogenverbindungen und von Doppelsalzen (Alaune, Carnallite, Doppelphosphate) darauf hin, daſs die Verbindungsfähigkeit durch die Sättigung einer Affinität noch nicht völlig erschöpft ist.

Das Verhalten der Alkalimetalle gegen Sauerstoff und gegen Wasserstoff ist weniger einfach als dasjenige gegen Hydroxyl und gegen Säurereste. Oxyde der Form M_2O sind wahrscheinlich, entgegen älteren Annahmen, überhaupt nicht existenzfähig; aus den Hydroxyden M-OH lassen sie sich durch Erhitzen nicht erhalten, da diese merkwürdigerweise bei keiner Temperatur Wasser abspalten. Beim Erwärmen im trockenen Sauerstoffgase gehen dagegen die Alkalimetalle in gegen Hitze sehr beständige, wohl charakterisirte, hellgelbe bis braune Oxyde von ganz anderer Zusammensetzung über, in denen die Metalle, je nach ihrem niederen oder höheren Atomgewichte, zwei- bis vierwertig erscheinen. Durch Wasser oder verdünnte Säuren werden diese Oxyde der Form MO oder MO_2 sofort unter Sauerstoffentwickelung und Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt (S. 482 und 494). Die Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle entsprechen der Formel M_2H; auch gegen die Erdalkalimetalle verhält sich der Wasserstoff nach Cl. Winkler wie ein zweiwertiges Element (S. 112).

Wir behandeln die Alkalimetalle in folgender Reihenfolge:

Kalium	K	Natrium	Na
Rubidium	Rb	Lithium	Li.
Cäsium	Cs		

Die ersten drei Metalle: Kalium, Rubidium, Cäsium, zeigen die gröſste Analogie; selbständiger ist das Natrium. Das Lithium bildet den Übergang zu den alkalischen Erden.

Bringt man die Alkalimetalle zwischen die Kohlenspitzen eines elektrischen Flammenbogens, so strahlen sie farbiges Licht aus: das Natrium gelbes, Lithium rotgelbes, die übrigen Alkalimetalle (Kalium, Rubidium, Cäsium) violettes. Die Lichtentwickelung ist beim Lithium am stärksten, fast ebenso stark beim Natrium, aber beim Kalium, Rubidium, Cäsium mit steigendem Atomgewichte dieser Elemente immer weniger intensiv. Das Spektroskop (S. 421) zerlegt diese Farbenerscheinungen in sehr charakteristische Linien; beim Natrium erkennt man mit einem Spektralapparate von mäſsiger Schärfe und Streuung nur eine, bei Lithium zwei, bei Kalium drei und bei den schweren Alkalimetallen Rubidium und Cäsium noch mehr starke Linien. Diese Spektra haben die gröſste Wichtigkeit für die Erkennung der Alkalimetalle erlangt, um so mehr, als es zu ihrer Erzeugung gar nicht nötig ist, die Alkalimetalle in Substanz darzustellen. Da diese Lichtaussendung lediglich von den Eigenschaften des strahlenden Atoms abhängig ist, so genügt es, irgend eine Verbindung dieser Elemente einer starken elektrischen oder chemischen Erregung auszusetzen, um

die darin enthaltenen Metallatome zur Strahlung zu veranlassen. Man benutzt als Erreger meist die Bunsenflamme, mufs aber dabei wohl im Auge behalten, dafs nicht etwa die Temperatur, sondern nur die chemischen Prozesse, die sich in der Bunsenflamme abspielen, dieses Leuchten veranlassen. Die Metalle werden am bequemsten in Form ihrer Chloride, Bromide oder Jodide angewandt, da diese Halogenverbindungen die zur kräftigen Verdampfung erforderliche Flüchtigkeit besitzen. In dieser Weise sind die Spektren erhalten worden, welche auf beistehender Tafel III in ihren natürlichen Farben abgebildet sind. Auf übergrofse Feinheit wurde dabei absichtlich verzichtet, um die Deutlichkeit und Ähnlichkeit des Bildes nicht zu gefährden.

Mit sehr feiner Einstellung des Spaltes, unter der aber natürlich die Lichtintensität leidet, sieht man z. B. die rotviolette Linie des Kaliums doppelt, was insofern von Interesse ist, als dadurch das Kaliumspektrum dem der schweren Alkalimetalle noch ähnlicher wird: beim Rubidium und beim Cäsium bemerken wir nämlich auch eine solche Doppellinie, nur dafs mit steigendem Atomgewichte der Zwischenraum zwischen beiden Linien immer breiter wird und das Linienpaar immer mehr sich dem blauen Teile des Spektrums nähert. Das Cäsium verdankt seinen Namen diesem blauen Linienpaar (vom lateinischen *caesius*, himmelblau), während die Bezeichnung Rubidium (vom lateinischen *rubidus*, dunkelrot) auf die charakteristischen roten Linien hinweist, die noch weiter links (nach Ultrarot zu) liegen als die rote Kaliumlinie.

Nachstehende Tabelle giebt die zugehörigen Wellenlängen in $m\mu$ (Millionstel Millimeter, vergl. S. 4) zu allen auf Tafel III verzeichneten Spektrallinien der Alkalimetalle; hier ist den Alkalimetallen auch noch das durch grünes Spektrallicht ausgezeichnete seltene Schwermetall Thallium angegliedert, welches erst bei den Erden abgehandelt wird, aber in vieler Hinsicht in seinem Verhalten den Alkalimetallen sehr nahe steht.

Wellenlängen der Spektrallinien der Alkalimetalle.

Natrium:
589,6

Lithium:
671, 610 — helle, scharfe Linien

Kalium:
770, 694, 404 — helle, scharfe Linien
Im Gelb, Grün und Blau heller Lichtschein

Rubidium:
795 feine, scharfe Linie
781 glänzende, scharfe Linie
630, 621, 617 — scharfe Linien
422, 420 — glänzende, helle Linien
Im Gelb, Grün und Blau sehr heller Lichtschein

Cäsium:
621, 601, 599, 459, 456 — scharfe Linien; die Zwischenräume zwischen den Linien hell

Thallium:
535 scharfe, strahlend glänzende Linie.

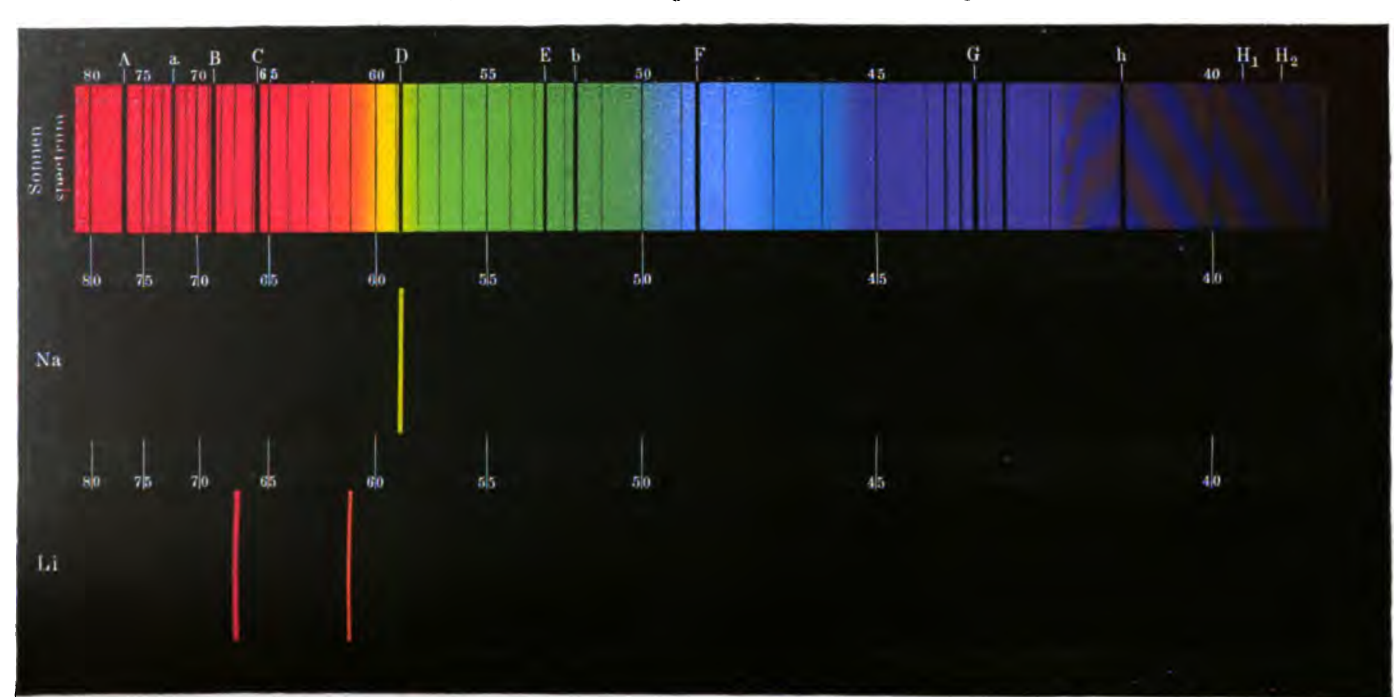
Auf Tafel III ist auch das Sonnenspektrum abgebildet, welches sich durch eine Anzahl schwarzer Linien auszeichnet, welche als

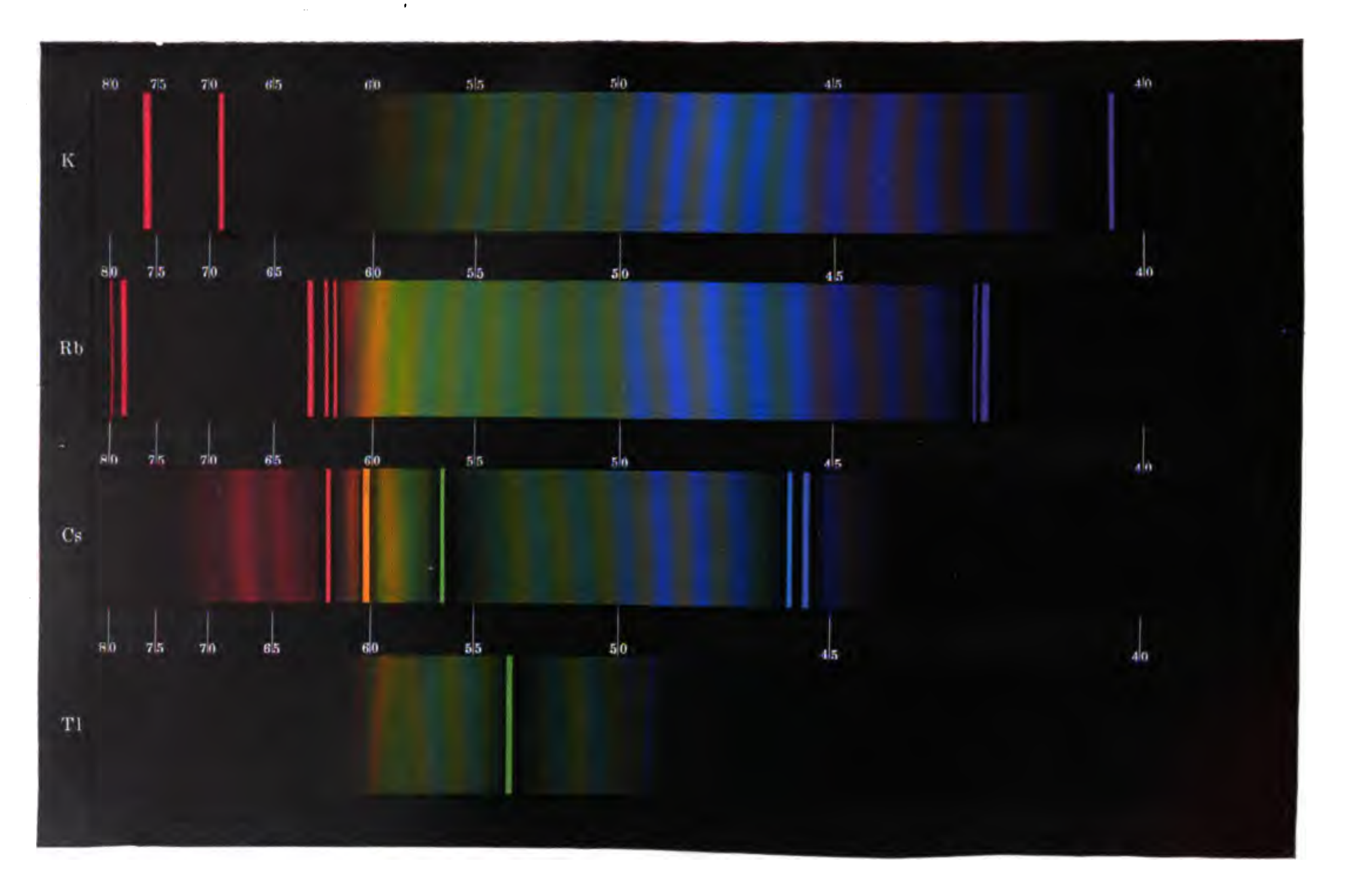


Spektra der Alkalimetalle.

Zu Seite 478 von Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2. Aufl.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.





K
Rb
Cs
Tl
80 75 70 65 60 55 50 45 40

Fraunhofer'sche Linien bekannt sind; auch von diesen, die ganz aufserordentlich zahlreich sind, wurden nur die stärksten und charakteristischsten wiedergegeben, damit ihre Lage mit derjenigen der Spektrallinien der Metalle verglichen werden kann.

Rechts von der im Sonnenspektrum sehr starken, dem Natrium angehörigen D-Linie liegt z. B. eine ganz schwache Fraunhofer'sche Linie, die durch Helium (S. 211) hervorgerufen wird. Derartig schwache Linien sind auf Tafel III nicht wiedergegeben; die feinen schwarzen Striche im Sonnenspektrum sind Skalenteile. Auch dieser Tafel ist nicht die willkürliche Skala von Bunsen und Kirchhoff (die aber als nicht ausgeschriebene Millimetereinteilung ebenfalls aus unseren Tafeln leicht abzuleiten ist) zu Grunde gelegt, sondern die Skalenteile bedeuten je 10 mμ (vergl. S. 114).

Benennung	Wellenlänge	Chemischer Ursprung	Benennung	Wellenlänge	Chemischer Ursprung
A . . .	760	Sauerstoff	F . . .	486	Wasserstoff
a . . .	722	Atmosphäre (H_2O)	— . . .	437	Eisen
			— . . .	435	Eisen
B . . .	687	Sauerstoff	G . . .	434	Wasserstoff
C . . .	656	Wasserstoff	— . . .	426	Eisen
D . . .	589,6	Natrium	h . . .	410	Wasserstoff
E . . .	527	Calcium	H_1 . . .	397	Calcium
b . . .	517	Magnesium	H_2 . . .	393	Calcium

Kalium, K.

Synonyma: Potassium (engl.); Калій (Kali, russ.).

Atomgewicht K = 38,82. Molekulargewicht K = 38,82. Schmelzpunkt 62,5°. Siedepunkt etwa 670°. Specifisches Gewicht 0,865 bei 15°. In seinen Salzen einwertig.

Vorkommen.

Das Kalium ist ein Bestandteil vieler gesteinsbildenden Silikate, von denen namentlich der Kalifeldspat und der Kaliglimmer verbreitet sind. Bei der Verwitterung der Gesteine wird das Kalium mit besonderer Vorliebe von den Pflanzen aufgenommen, für deren Stoffwechsel diesem Element offenbar sehr wichtige Funktionen zukommen, und gelangt durch die Futterpflanzen weiter in den Tierkörper. Pflanzenasche und tierische Stoffe waren denn auch lange Zeit die ausschliefslichen Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Kaliumverbindungen, bis man in Stafsfurt und in der Folge dann an vielen anderen Punkten der Provinz Sachsen, in Anhalt, Thüringen, Braunschweig, Hannover reiche Kaliumsalzlager auffand, welche die aufserordentlich mächtigen Steinsalzablagerungen Norddeutschlands als Schicht von einigen Metern Höhe zu überdecken pflegen (Edelsalze). Seitdem werden die Kaliumsalze nicht mehr zu industriellen Zwecken dem Boden entzogen, sondern im Gegenteil dem bestellten Boden künstlich zugefügt, da die genannten reichen Vorkommnisse den gesamten, seitdem noch aufserordentlich

Kalisalzlager.

gesteigerten Bedarf der Industrie und Landwirtschaft auf unbegrenzte Zeit hinaus zu decken vermögen.

Entstehung der Kalilager.

Die Entstehung der deutschen Kalilager hat man sich in folgender Weise zu denken. Ein Teil der durch Verwitterung der Gesteine löslich werdenden Kaliumverbindungen entgeht der Aufnahme durch Pflanzenwurzeln und gelangt, an Chlor und an Schwefelsäure gebunden, mit der Hauptmenge des den meisten Pflanzen weniger zusagenden Natriums durch die Wasserläufe ins Meer. Wo nun grofse Massen von Meerwasser zur Krystallisation gelangen, scheidet sich in der Wärme nur Chlornatrium, beim Abkühlen auch etwas Anhydrit (Calciumsulfat) ab; die leicht löslichen Kaliumsalze bleiben in der Mutterlauge und kommen nur unter ganz besonders günstigen Bedingungen schliefslich auch noch zur Krystallisation; sie scheiden sich dann in Form eines Chlormagnesiumdoppelsalzes (Carnallit) ab, welches die Steinsalzformation überlagert, aber unter gewöhnlichen Verhältnissen rasch wieder aufgelöst wird. Bei den genannten deutschen Fundstätten sind zunächst durch löfsartige Windbildungen, dann noch auf andere Art über dem Carnallit neue wasserdichte Schichten entstanden, welche dieses Mineral auf höchst merkwürdige Weise vor der Wiederauflösung geschützt haben. Wo das Wasser dann doch seinen Weg zu dem Carnallit fand, drang es in so spärlicher Menge durch die Thon- und Anhydritschichten, dafs es nur zur Lösung des Chlormagnesiums ausreichte, das Kalium aber in Form von Sylvin als sehr wertvolles Mineral hinterblieb; das Sickerwasser war auch meist mit Sulfaten (namentlich Calciumsulfat) gesättigt, so dafs nun eine sekundäre Bildung von schwer löslichen Doppelsalzen des Kaliumsulfats (Kainit, Schönit, S. 543) erfolgen konnte.

Gesamtproduktion der deutschen Kaliwerke an Magnesium-, Kalium-, Natrium- und Borverbindungen, durchschnittliche Jahresproduktion in Tonnen.

1. Geförderte Rohsalze.

Jahr	Carnallit	Kainit	Schönit [1])	Sylvinit	Steinsalz	Kieserit	Boracit
1860/69	95 978	4 188	184	—	49 559	345	8
1870/79	510 915	24 147	1 107	—	73 697	174	37
1880/89	785 386	223 129	15 643	3 055	184 080	9 199	146
1890/94	808 027	541 911	41 975	41 976	301 404	5 444	173
1895	782 944	649 152	20 388	76 097	259 424	3 012	145
1896	856 223	829 686	3 339	90 390	277 884	2 841	195
1897	851 272	975 814	36 372	84 105	288 036	2 619	184
1898	990 998	1120 616		94 270	291 591	2 444	251
1899	1317 948	1063 195		100 653	310 377	2 066	155

2. Von den 1897 geförderten Kaliummagnesiumsalzen wurden verwendet:

	Zu Ackerbauzwecken		Zu chemischen Zwecken
	in Deutschland	im Auslande	
Kainit	665 758	266 876	43 180
Carnallit	55 949	5 133	790 190
Sylvinit	3 207	28 264	52 634

[1]) Mit Hartsalz und Langbeinit.

Aus den natürlichen Kaliumsalzen stellt man zunächst Chlorkalium, oder, wenn ihre Zusammensetzung dies erlaubt, das wertvollere Kaliumsulfat dar; diese beiden Salze sind dann das Ausgangsmaterial für die Bereitung aller übrigen Kaliumverbindungen.

Verarbeitung der natürlichen Kaliumsalze.

3. Produkte der chemischen Kaliindustrie.

Jahr	Chlorkalium KCl	Kaliumsulfat K_2SO_4	Künstl. Schönit $K_2Mg(SO_4)_2 + 6\,aq.$	Calcinirter Schönit $K_2Mg(SO_4)_2$	Kieserit $MgSO_4 + 1\,aq.$	Düngesalz 38 Prozent K[1]
1880/84	121 477	600	80	1 600	7 060	1 700
1885/89	121 658	7 280	523	9 198	24 433	11 576
1890/94	135 948	15 977	1 035	11 886	27 882	8 853
1895	134 538	13 403	898	8 248	25 115	5 106
1896	147 680	13 889	1 051	4 622	24 988	2 137
1897	142 314	15 403	922	7 415	25 669	3 062
1898	174 380	17 781	914	10 535	19 934	—
1899	180 672	24 656	579	8 459	28 216	—

Darstellung des Kaliums.

Das metallische Kalium kann nur durch sehr energische Prozesse aus seinen Verbindungen im freien Zustande abgeschieden werden. Es bildet sich bei der Elektrolyse des Ätzkalis, des Cyankaliums und auch des Chlorkaliums im Schmelzflusse; beim Chlorkalium mufs man indessen den Schmelzpunkt durch Zugabe von viel Chlorcalcium herabdrücken, weil bei höherer Temperatur das Kalium auf das Chlorkalium unter Bildung eines Subchlorürs einwirkt. Ferner entsteht metallisches Kalium durch Reduktion von Ätzkali oder von Schwefelkalium mit Aluminium, Magnesium, Eisen, Eisencarbid oder Kohle:

$$6\,KOH + 2\,Al = 4\,K + 2\,AlOOK + 3\,H_2;$$
$$2\,KOH + 2\,Mg = 2\,K + MgO + H_2;$$
$$K_2S + Fe = 2\,K + FeS.$$

Eine ältere Methode der Kaliumdarstellung beruht auf der Reduktion des Kaliumkarbonats mit Kohle; man benutzte mit Vorliebe die innige Mischung von Kaliumkarbonat mit fein verteilter Kohle, welche beim Glühen von Weinstein bei Luftabschlufs entsteht. Dieses Verfahren leidet aber an dem grofsen Übelstande, dafs sich das Kalium bei höherer Temperatur mit dem bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehenden Kohlenoxyd sehr leicht verbindet (S. 405); dadurch wird nicht nur die Ausbeute, sondern auch die Betriebssicherheit vermindert, da Kohlenoxydkalium $C_6O_6K_6$ an feuchter Luft in sehr explosive Verbindungen übergeht.

Eigenschaften.

Kalium ist ein silberweifses, stark glänzendes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur von Wachskonsistenz, in der Kälte spröde. Es krystallisirt regulär, schmilzt bei $+ 62,5^0$ und siedet bei 667^0, ist sonach bei Rotglühhitze destillirbar.

[1]) In früheren Jahren noch ärmer an Kalium abgegeben.

Auf Wasser geworfen, entzündet sich das Kalium augenblicklich und verbrennt mit Flamme.

Die bei dem Vorgange:

$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$$

entwickelte Hitze ist so grofs, dafs der Wasserstoff sich entzündet und mit einer Flamme brennt, die durch das in der Flamme verdampfende und verbrennende Kalium violett gefärbt erscheint. Das gebildete Kaliumhydroxyd löst sich in dem überschüssigen Wasser auf.

Kalium ist eines der kräftigsten Reduktionsmittel; es entzieht der Borsäure, der Kieselsäure den Sauerstoff und verbrennt in vielen sauerstoffhaltigen Gasen, so z. B. im Kohlendioxyd-, im Stickoxydgase.

Wegen seiner leichten Veränderlichkeit kann das Kalium nicht an der Luft oder in lufthaltenden Gefäfsen aufbewahrt werden; man bewahrt es gewöhnlich unter Erdöl auf.

Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff und mit Wasserstoff.

Kaliumdioxyd.

Beim gelinden Erhitzen im trockenen Sauerstoffstrome, welches zweckmäfsig in einem Gefäfse aus Aluminium vorgenommen wird, entzündet sich das Kalium und verbrennt zu **Kaliumdioxyd** KO_2. Dieses Dioxyd ist die einzige mit Sicherheit bekannte Verbindung des Kaliums mit Sauerstoff; es besitzt eine orangegelbe Farbe, die beim Erhitzen immer dunkler wird, erweicht bei 280° und schmilzt dann zu einer durchsichtigen dunkeln Flüssigkeit, welche beim Wiedererkalten in Blättern krystallisirt. Mit Wasser und mit Säuren zersetzt sich das Kaliumdioxyd sofort mit starker Erhitzung unter Entwickelung von Sauerstoff, Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und von Ätzkali oder von Kalisalzen.

Kaliumhydrür.

Wird Kalium im trockenen Wasserstoffgase erhitzt, so nimmt es sein 126 faches Volumen von dem Gase auf. Die Absorption beginnt bei 200° und wird lebhaft bei 350 bis 400°; dabei bildet sich die Verbindung K_2H, welche eine metallglänzende, dem Silberamalgam sehr ähnliche Masse darstellt. Bei 412° zerfällt sie vollständig in ihre Bestandteile, und an der Luft entzündet sie sich und verbrennt. Im Vakuum beginnt die Dissociation des Kaliumhydrürs schon bei 200°. Mit Wasser zersetzt sich das Kaliumhydrür sehr lebhaft unter Freiwerden von viel Wasserstoff und Bildung von Kalilauge:

$$2K_2H + 4H_2O = 4KOH + 3H_2.$$

Kaliumhydroxyd, KOH.

Synonyma: Kalium hydricum; Kali causticum; Kali hydricum; Lapis causticus; Ätzstein; Ätzkali; Kalihydrat; Hydroxyde de potasse.

Molekulargewicht KOH = 55,70. Prozentische Zusammensetzung: 69,69 Prozent Kalium, 28,51 Prozent Sauerstoff, 1,80 Prozent Wasserstoff.

Kaliumhydroxyd bildet sich bei der Einwirkung von Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$ auf Kaliumsulfat: Bildung.

$$K_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2KOH + BaSO_4,$$

sowie durch Umsetzung von Kaliumkarbonat mit Ätzkalk:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2KOH + CaCO_3.$$

1 kg Kaliumkarbonat in 10 Litern Wasser gelöst, wird in einem eisernen oder silbernen Kessel zum Kochen erhitzt, und so lange in kleinen Partien gelöschter Kalk (Calciumhydroxyd) eingetragen, bis die Zersetzung vollendet ist. Die durch Absetzenlassen geklärte Auflösung des Kalihydrats (Kalilauge) wird mittels eines Hebers abgezogen, in einem blanken silbernen oder eisernen Kessel rasch bis zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Silbertiegel bei beginnender Glühhitze geschmolzen (*Kali causticum fusum*). Zur weiteren Reinigung löst man das Kaliumhydroxyd in Alkohol, wobei Verunreinigungen (Kaliumkarbonat, Kaliumsilikat, Calciumhydroxyd) zurückbleiben und dampft abermals rasch zur Trockne (*Kalium hydricum alkohole depuratum*).

Die Darstellung des Kaliumhydroxyds im Großen erfolgt fast nur noch auf elektrolytischem Wege direkt aus Chlorkalium (S. 270): Darstellung.

$$2KCl + 2H_2O = 2KOH + H_2 + Cl_2.$$

Kaliumhydroxyd ist ein weißer, harter, undurchsichtiger Körper von krystallinischem Bruche, schmilzt in dunkler Rotglühhitze zu einer farblosen Flüssigkeit und verflüchtigt sich erst in sehr hohen Hitzegraden; es zerfließt an der Luft, indem es Wasser entzieht, in welchem es sich löst; es zieht ferner aus der Luft Kohlensäure an, mit der es sich zu Kaliumkarbonat verbindet. In Wasser löst es sich leicht und unter starker Erhitzung auf (213 g in 100 g kaltem Wasser); die wässerige Lösung führt den Namen Kalilauge (*Liquor Kali caustici*). Auch in Weingeist ist das Ätzkali löslich (vergl. oben). Kalihydrat. Kalilauge.

Specifisches Gewicht wässeriger Kalilauge bei 15°.

Prozente KOH	Specifisches Gewicht	Prozente KOH	Specifisches Gewicht
1	1,01	40	1,40
5	1,05	45	1,46
10	1,09	50	1,52
15	1,14	55	1,60
20	1,19	60	1,67
25	1,24	65	1,73
30	1,29	70	1,79
35	1,34		

Bei Kalilauge ist also die Zahl hinter dem Komma (die Mantisse) etwa doppelt so groß, als bei Salzsäure von gleichem Prozentgehalte und die empirische Regel für den Gehalt der Lauge von bekanntem specifischen Gewicht lautet hier, wenn man nur von den allerhöchsten Konzentrationen absieht, noch einfacher als die Regel für den Chlor-

wasserstoffgehalt wässeriger Salzsäure (vergl. S. 282). Kalilauge greift Glas und Thongeschirre an, schmeckt höchst ätzend und wirkt zerstörend auf alle tierischen und viele pflanzlichen Substanzen ein. Kalihydrat ist daher ein sehr kräftiges Ätzmittel; behufs chirurgischer Anwendung wird es in Stangenform gebracht, indem man es schmilzt und im geschmolzenen Zustande in eine Form von Bronze giefst, aus der es nach dem Erkalten in Gestalt von federkieldicken Stäbchen entfernt werden kann. In dieser Gestalt führt es den Namen *Kali causticum fusum*, oder *Lapis causticus*.

Mit Säuren vereinigt es sich unter Wasserabspaltung zu Kaliumsalzen. Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure z. B. geben Kaliumsulfat und Wasser:

$$2\,KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Das Kaliumhydroxyd setzt sich als sehr starke Base mit den Salzen anderer Metalle in der Weise um, dafs das Kalium sich mit den Säuren derselben verbindet, wobei häufig unlösliche Metallhydroxyde oder Metalloxyde ausfallen. So giebt eine Auflösung von Kupfersulfat, mit Kaliumhydroxyd vermischt, Kaliumsulfat und Kupferhydroxyd:

$$CuSO_4 + 2\,KOH = K_2SO_4 + Cu(OH)_2.$$

Die Auflösungen des Kaliumhydroxyds zeigen auch in sehr verdünntem Zustande noch stark basische, oder, wie man es auch nennt, alkalische Reaktion, d. h. sie bläuen durch Säuren gerötetes Lackmuspapier, und bräunen den gelben Farbstoff der Curcumawurzel.

Anwendung.

Kaliumhydroxyd ist das stärkste käufliche Alkali und findet als solches in den Laboratorien und in der Technik eine sehr vielseitige Anwendung. In erster Linie kommt in Betracht der Verbrauch in der Seifenindustrie (weiche Seifen, Schmierseifen), bei der Herstellung von Oxalsäure und in der Farbentechnik. Die Kalischmelze ist ein wichtiges Mittel, um komplizirte organische Verbindungen in einfachere überzuführen, Schwefel und Halogene aus ihnen zu eliminiren. Das technische Ätzkali kam früher meist in fester Form, neuerdings vielfach auch als Lauge von etwa 50 Prozent KOH in den Handel. Es mufs in gut schliefsenden Gefäfsen aus Eisen oder Steingut versandt werden. Man prüft es auf Kaliumkarbonat durch Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure und bestimmt den Gehalt durch Titriren mit Phenolphtaleïn als Indikator unter Zusatz von Chlorbaryumlösung.

Versand und Prüfung.

Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff, Schwefel, Halogenen und andern Elementen.

Stickstoffkalium.

Ein Stickstoffkalium KN_3 krystallisirt in regulären, dem Chlorkalium sehr ähnlichen Formen beim Eindampfen einer mit Kalilauge neutralisirten Lösung von Stickwasserstoffsäure (S. 191) und ist von Dennis als Reagens zur analytischen Abscheidung des Thors empfohlen worden; die Existenz eines Kaliumnitrides K_3N ist nicht sicher, es soll sich aus dem bereits besprochenen Kaliumamid KNH_2 (S. 206) beim Erhitzen als grünschwarze selbstentzündliche Masse bilden.

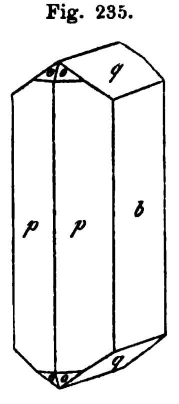
Von den Kaliumsalzen der Sauerstoffsäuren des Stickstoffs findet das Kaliumnitrit KNO_2 in der analytischen Chemie eine beschränkte Anwendung; man erhält es durch Schmelzen von Salpeter unter Zusatz von Reduktionsmitteln (Blei, Eisen, Alkalisulfit) als leicht schmelzbares, zerfliefsliches Salz, dessen konzentrirte Lösung unter Umständen prismatische Kryställchen $2KNO_2 + H_2O$ liefert.

Kaliumnitrit.

Das Kaliumnitrat KNO_3 (salpetersaures Kalium, Kalisalpeter) bildet farblose, durchsichtige, säulenförmige, gestreifte, inwendig nicht selten hohle Krystalle des rhombischen Systems (Figur 235) von kühlendem, scharf salzigem Geschmack und besitzt das specifische Gewicht 2,1. Bis auf 339° erhitzt, schmilzt der Salpeter zu einem dünnflüssigen Liquidum, noch stärker erhitzt, zersetzt er sich, indem Sauerstoff entweicht und salpetrigsaures Kalium zurückbleibt. Der Salpeter ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und seine Löslichkeit nimmt mit der Temperatur bedeutend zu. 100 g Wasser von 0° lösen 13 g Salpeter auf, 100 g Wasser von 100° aber 247 g. Die gesättigte Lösung des Salpeters siedet bei 114° und enthält 327 g Salpeter auf 100 g Wasser. Man gewinnt den Kalisalpeter aus Chlorkalium durch doppelte Umsetzung mit Chilisalpeter:

Kaliumnitrat.

Fig. 235.



Salpeterkrystall.

$$KCl + NaNO_3 = KNO_3 + NaCl;$$

das Chlornatrium krystallisirt in der Hitze aus der konzentrirten Lösung und beim Erkalten schiefst aus der Mutterlauge der in kaltem Wasser schwer lösliche Kalisalpeter an.

Der Salpeter findet sich in der Natur in heifsen Ländern, namentlich in Ägypten und Ostindien nach der Regenzeit, in ziemlicher Menge an gewissen Stellen des Bodens ausgewittert. Das durch Auslaugen der Erde und Abdampfen gewonnene Produkt wurde als indischer Rohsalpeter in den Handel gebracht.

Indischer Rohsalpeter.

Man gewann in Salpeterplantagen in ganz ähnlicher Weise künstlich Salpeter, indem man stickstoffhaltige, tierische, faulende und verwesende Stoffe: Harn, Mistjauche und tierische Abfälle aller Art mit kalium- und calciumsalzhaltiger Erde, z. B. Bauschutt, oder auch natürlichem Calcium- oder Magnesiumkarbonat, mit Holzasche oder kaliumhaltigen Gebirgsarten (z. B. verwittertem Feldspat) versetzt, jahrelang der Einwirkung der Luft aussetzte. Dies geschah durch mauer- und terrassenförmiges Aufschichten der Salpetererde, wobei diese Mauern dem herrschenden Winde zugekehrt waren. Die Salpetererde wurde nach genügend langer Einwirkung der atmosphärischen Luft mit Wasser behandelt. Die ausgelaugten Salze, ein Gemenge von Kalium-, Calcium- und Magnesiumnitrat, versetzte man mit Holzasche, wobei das kohlensaure Kalium der Holzasche Calcium und Magnesium ausfällte.

Salpeterplantagen.

Aus den Laugen wurde durch Abdampfen zuerst ein roher, brauner Salpeter, und daraus durch Umkrystallisiren der gereinigte gewonnen.

Verwendung des Salpeters.

Kalisalpeter dient zum Konserviren von Fleisch, sowie als vorzügliches Intensivdüngemittel für feinere Pflanzenkulturen. Früher spielte er auch eine grofse Rolle in der Brisanztechnik.

Schiefspulver.

Seine Hauptanwendung fand er zur Fabrikation des Schiefspulvers. Das alte Schiefspulver ist ein Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle, in Gewichtsverhältnissen, die zwar bei den verschiedenen Pulverarten (Militärpulver, Jagdpulver, Kanonenpulver, Sprengpulver etc.) einige Schwankungen zeigen, aber durchschnittlich folgende oder nahezu folgende sind: Salpeter 75 Prozent, Schwefel 12 Prozent und Kohle 13 Prozent. Dieses Gewichtsverhältnis entspricht sehr nahe 2 Molekülen Salpeter, 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Kohlenstoff. Die Wirkung des Pulvers beruht darauf, dafs es in Berührung mit einem glühenden Körper sich sogleich entzündet, und dafs bei seiner Verbrennung ein sehr beträchtliches Volumen von Gasen gebildet wird, die, im Momente ihrer Entstehung stark erhitzt, mit grofser Kraft sich auszudehnen streben; geschieht die Verbrennung des Pulvers in einem Flinten- oder Kanonenlaufe, so werden durch den Druck der sich gewaltsam ausdehnenden Gase die Projektile mit grofser Kraft aus dem Rohre getrieben.

Theorie seiner Wirkung.

Die Hauptprodukte der Zersetzung sind Kaliumkarbonat, Kaliumsulfat, Kaliumdisulfid, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Stickstoff (Debus); der Prozefs verläuft wesentlich nach den Gleichungen:

$$4KNO_3 + 5C = 2K_2CO_3 + 3CO_2 + 2N_2;$$
$$2KNO_3 + C + S = K_2SO_4 + CO_2 + N_2;$$
$$2KNO_3 + 3C + 2S = K_2S_2 + 3CO_2 + N_2.$$

Knallpulver.

Ein Gemenge von 3 kg Salpeter, 2 kg trockenem, kohlensaurem Kalium und 1 kg Schwefel bildet das sogenannte Knallpulver, welches, in einem eisernen Löffel erhitzt, zuerst schmilzt und dann mit heftigem Knalle explodirt. Ein Gemenge von 3 kg Salpeter, 1 kg Schwefel und 1 kg Sägespänen (Schnellflufs) entwickelt entzündet eine so intensive Hitze, dafs kleine Silber- und Kupfermünzen darin sofort schmelzen, vergl. S. 562.

Kalium und Schwefel.

Kalium verbindet sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen; nach Berzelius pflegt man die Existenz der fünf Verbindungen K_2S, K_2S_2, K_2S_3, K_2S_4, K_2S_5 anzunehmen; derartige Substanzen sind, neben Kaliumkarbonat und sauerstoffhaltigen Schwefelverbindungen, in den gelbbraunen, unter dem Namen Schwefelleber (Hepar) bekannten Massen enthalten, welche durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Kaliumkarbonat oder durch Reduktion von Kaliumsulfat mit Kohle oder auf Kohle mit dem Lötrohre entstehen. Diese Reduktion vollzieht sich unter eigentümlichem, phosphoreszentem Aufleuchten. Schwefelleber wird durch Säuren, auch schon durch Kohlensäure, leicht unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt; mit Wasser befeuchtet und auf blankes Silber gebracht, erzeugt sie einen schwarzbraunen Fleck von Schwefelsilber.

Schwefelleber.

Kaliumhydrosulfid.

Kaliumhydrosulfid KSH erhält man, indem man eine Lösung von Kaliumhydroxyd vollkommen mit Schwefelwasserstoff sättigt:

$$KOH + H_2S = H_2O + KSH.$$

Aus der konzentrirten Lösung schiefst es in gelbbraunen Krystallen an; es reagirt alkalisch und ist sehr zerfliefslich. Auch beim Erhitzen von Kalium in Schwefelwasserstoffgas bildet sich unter Feuererscheinung diese starke Sulfobase. Teilt man eine Lösung von Kaliumhydroxyd in zwei gleiche

Hälften, sättigt die eine mit Schwefelwasserstoffgas und mischt die andere hinzu, so erhält man eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium:

$$KSH + KOH = K_2S + H_2O;$$

freilich ist die Umsetzung nie eine vollständige, weil Schwefelkalium mit Wasser wieder unter Rückbildung von Kaliumhydrosulfid und Kaliumhydroxyd dissociirt. Schwefelkalium kann auch durch Reduktion von Kaliumsulfat im Wasserstoffstrome bei Glühhitze gewonnen werden; es ist sowohl im Schmelzflusse als auch in wässeriger Lösung durch ein grofses Lösungsvermögen für viele Schwefelmetalle ausgezeichnet (vergl. bei Arsen und Antimon, S. 371).

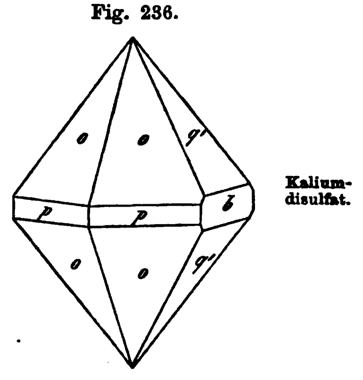
Kaliumsulfat.

Zur Gewinnung des Kaliumsulfats K_2SO_4 (schwefelsaures Kalium, *Kalium sulfuricum*) stellt man aus den sulfathaltigen Stafsfurter Salzen zunächst Schönit (vergl. bei Magnesium) oder ähnliche Magnesiumdoppelsalze des Kaliumsulfats dar, welche mit Chlorkalium umgesetzt werden:

$$K_2SO_4 . MgSO_4 + 2KCl = 2K_2SO_4 + MgCl_2.$$

Kaliumsulfat besitzt ein specifisches Gewicht 2,64, schmilzt erst bei 1080° und bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung sehr vieler anderer Kaliumsalze. 100 g Wasser lösen bei 0° nur 8,5 g, bei 100° dagegen 26 g Kaliumsulfat; das Salz bindet kein Wasser, krystallisirt in harten, farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Säulen (Figur 236) und besitzt einen bitterlich-salzigen Geschmack.

Fig. 236.



Kaliumsulfatkrystall.

Kaliumdisulfat.

Das Kaliumdisulfat $KHSO_4$ findet wegen seiner Eigenschaft, erst bei sehr hoher Temperatur Schwefelsäure abzugeben, Anwendung zum Aufschliefsen von Mineralien und andern schwer löslichen Stoffen; es kommt in der Natur als vulkanisches Produkt (Minesit) bei Neapel vor. 100 g davon lösen sich in 300 g eiskaltem, aber schon in 100 g heifsem Wasser. Beim höheren Erhitzen schmilzt es leicht und giebt dann Wasser und Schwefeltrioxyd ab; bei 300 bis 320° im Vakuum erhitzt, giebt es glatt Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$.

Kaliumsulfit K_2SO_3 und namentlich Kaliumdisulfit $KHSO_3$ sind leicht lösliche Salze; Kaliumpersulfat KSO_4 krystallisirt in triklinen Tafeln.

Chlorkalium.

Das wesentlichste Ausgangsmaterial für die Darstellung des Chlorkaliums ist der Carnallit $KMgCl_3 + 6H_2O$, dessen heifs gesättigte Lösung beim Erkalten direkt eine Krystallisation von Chlorkalium liefert:

$$KMgCl_3 = KCl + MgCl_2.$$

Dieser Prozefs hat sich in unseren deutschen Kalilagern auch hier und da bereits geologisch vollzogen; das so als Mineral vorkommende Chlor-

kalium führt den Namen Sylvin. Ein mit Sylvinkrystallen durchsetztes Konglomerat zersetzter Abraumsalze nennt man Sylvinit. Chlorkalium krystallisirt in durchsichtigen Würfeln, welche sehr oft die Oktaëderfläche zeigen, besitzt das specifische Gewicht 2,0 bei 0°, schmilzt gegen 770° und verflüchtigt sich bei Glühhitze leicht. Die heifs gesättigte Lösung siedet bei 109,6° und enthält auf 100 g Wasser 59,3 g, die bei 0° gesättigte nur 27,9 g Chlorkalium.

Kalium-subchlorür.

Mit metallischem Kalium unter Luftabschlufs zusammengeschmolzen, liefert das Chlorkalium ein blaues Subchlorür, das wahrscheinlich die Zusammensetzung K_2Cl besitzt und demnach in seiner Zusammensetzung dem Kaliumhydrür K_2H analog ist. In Wasser ist das Kaliumchlorür nur unter Zersetzung und sofortiger Wasserstoffentwickelung löslich; die farblose Lösung enthält dann neben Chlorkalium viel Ätzkali.

Kalium-chlorat.

Die Darstellung des Kaliumchlorats $KClO_3$ ist auf S. 287 besprochen worden. Das Salz löst sich in eiskaltem Wasser nur mäfsig (3,3 g in 100 ccm); die gesättigte Lösung siedet bei 104,8° und enthält 60 g Salz auf 100 g Wasser. Es bildet weifse, perlmutterglänzende Krystallblättchen des monoklinen Systems, besitzt einen kühlenden salpeterähnlichen Geschmack, schmilzt bei gelinder Hitze ohne Zersetzung, wird aber bei stärkerer Hitze zerlegt, indem es allmählich allen Sauerstoff abgiebt (S. 79 und 288). Kaliumchlorat ist ein noch kräftigeres Oxydationsmittel wie der Salpeter, und detonirt mit grofser Gewalt nicht nur allein beim Erhitzen mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, Schwefelantimon, organischen Substanzen etc., sondern es explodiren derartige Gemenge häufig schon bei blofsem Stofse oder Schlag. Es wurde diese Eigenschaft der Chlorate bereits bei der Chlorsäure (S. 287 und 290) erörtert und durch Experimente veranschaulicht.

Anwendungen.

Feuerwerksmischungen, in welchen man statt des Salpeters Kaliumchlorat anwendet, explodiren mit gröfserer Lebhaftigkeit und bei geringerer Veranlassung. Man wendet als Füllmasse für Zündhütchen und Zündspiegel ein Gemenge von Kaliumchlorat mit Knallquecksilber, Schwefel oder Schwefelantimon an. Die Zündmasse der schwedischen Zündhölzchen besteht ebenfalls aus Kaliumchlorat und Schwefelantimon; dieselbe entzündet sich an der mit amorphem Phosphor bedeckten Reibfläche (S. 329). Erhebliche Mengen von Kaliumchlorat werden auch in der Färberei beim Anilinschwarzprozefs als Oxydationsmittel verwendet.

Kaliumperchlorat $KClO_4$ (S. 288) bildet wasserhelle rhombische Säulen und ist verhältnismäfsig schwer löslich (1 kg in 143 g Wasser von 0° und in $5^1/_2$ g Wasser von 100°). Kaliumchlorit $KClO_2$ (S. 289) ist zerfliefslich; Kaliumhypochlorit KClO kam früher in wässeriger Lösung als Eau de Javelle in den Handel, bis es durch das Eau de Labarraque (S. 286) ersetzt wurde.

Brom-kalium.

Bromkalium KBr gewinnt man technisch aus Bromeisen (S. 300) mit Kaliumkarbonat; es unterscheidet sich vom Chlorkalium durch sein hohes specifisches Gewicht (2,41), niedrigeren Schmelzpunkt (715°) und leichtere Löslichkeit (100 g brauchen zur Lösung bei 0° 187 g, bei 100° nur 98 g Wasser).

Jodkalium.

Zur Darstellung des Jodkaliums dient als Ausgangsmaterial entweder Rohjod oder Kupferjodür (S. 307). Das Rohjod wird mit Wasser und Eisenfeile in Eisenjodür verwandelt, zur filtrirten Lösung so viel Jod noch hinzugefügt, dafs sich Eisenjodürjodid bildet und mit Kaliumkarbonat schwarzes, gut filtrirbares Eisenoxyduloxyd fällt; beim Eindampfen des Filtrats krystallisirt das Jodkalium in farblosen Würfeln. Das Kupferjodür wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, der überschüssige Schwefelwasserstoff durch etwas Jod entfernt und die so erhaltene Jodwasserstoffsäure mit Kaliumkarbonat neutralisirt. Das Jodkalium ist durch ein sehr hohes specifisches Gewicht (3,05) ausgezeichnet und schmilzt schon bei etwa 625°. Bei 0° lösen 100 g Wasser 127 g, bei 120° aber 220 g Jodkalium.

Fluorkalium.

Fluorkalium KF krystallisirt in farblosen, oft säulenförmig verlängerten Würfeln, schmeckt scharf salzig und zerfliefst an der Luft rasch. Mit Schwefelsäure übergossen, entwickelt es schon in der Kälte Fluorwasserstoff. Die Lösung in Wasser macht Glas matt. Mit Flufssäure vereinigt sich dieses Salz in verschiedenen Verhältnissen zu sauren Salzen, von denen das beständigste, HKF_2 oder $H_2K_2F_6$, erst bei Glühhitze zerfällt.

Phosphorkalium.

Ein Phosphorkalium wird durch Zusammenschmelzen der Komponenten unter Luftabschlufs als braune, mit Wasser Phosphorwasserstoff entwickelnde Masse erhalten; auf Umwegen gewann Hugot eine Verbindung P_5K.

Dikaliumphosphat.

Das Dikaliumphosphat K_2HPO_4, ist zerfliefslich; Monokaliumphosphat KH_2PO_4 bildet in Wasser leicht lösliche, grofse, quadratische Krystalle und ist ein wichtiges Pflanzennährsalz. Auch Kaliummetaphosphat KPO_3 kommt als Intensivnährsalz für Pflanzen in den Handel, und zwar in amorpher Form als gepulvertes Glas, wie man es durch rasche Abkühlung aus dem Schmelzflusse erhält; bei langsamer Abkühlung entglast sich die Schmelze und das Kaliummetaphosphat geht dabei in eine unlösliche Modifikation über.

Kaliumpyroantimoniat.

Kaliumpyroantimoniat (pyroantimonsaures Kalium) wird erhalten, wenn freie Antimonsäure mit einem grofsen Überschusse von Kaliumhydroxyd geschmolzen, die Masse in Wasser aufgelöst und die Lösung verdunstet wird. Dabei scheidet sich das Salz $K_4Sb_2O_7$ ab, welches aber bei der Behandlung mit Wasser in Kaliumhydroxyd und das Salz $K_2H_2Sb_2O_7 + 6\,H_2O$ zerlegt wird. Dieses stellt ein körnig krystallinisches Pulver dar, welches sich in Wasser ziemlich schwierig löst, und dessen Lösung als Reagens auf Natriumsalze benutzt wird. In wässeriger Lösung geht es allmählich von selbst, rasch beim Kochen, in das Salz KH_2SbO_4 der Orthoantimonsäure über. Die Lösung von Schwefelantimon Sb_2S_3 in Kalilauge ist ein Gemenge von Kaliummetantimonit $KSbO_2$ und Kaliumsulfantimonit K_3SbS_3.

Kalium und Kohlenstoff.

Ein Kaliumcarbid K_2C_2 ist durch Einwirkung von metallischem Kalium auf Acetylen bei mäfsiger Wärme erhalten worden. Mit Kohlenoxyd verbindet sich das Kalium ebenfalls direkt (S. 405), aber der entstehende Körper entspricht der komplizirten Formel $C_6O_6K_6$ und ist ein Benzolderivat.

Kaliumkarbonat.

Als Ausgangsmaterialien für Kaliumkarbonat K_2CO_3 dienen Chlorkalium, Kaliumsulfat oder organische Kaliumsalze. Das Chlor-

kalium wird durch gleichzeitige Einwirkung von krystallisirtem Magnesiumkarbonat und Kohlendioxyd unter Druck in Kaliummagnesiumkarbonat $KHMg(CO_3)_2 + 4H_2O$ übergeführt, welches man durch Erhitzen mit Wasser bei 120° wieder zersetzt. Das Kaliumsulfat wird mit Kohle bei Gegenwart von Calciumkarbonat reduzirt (Leblancprozeſs). Die organischen Kaliumsalze gehen beim Glühen an der Luft direkt in Kaliumkarbonat über. In der Technik geht man nicht von reinen organischen Kaliumsalzen aus, sondern verascht Abfallprodukte verschiedener Art, welche reich an solchen Salzen sind; namentlich kommt die Schlempekohle und die Asche der Wollwaschwässer hier in Betracht. Die Schlempe ist vergorene Melasse und enthält nach dem Abdestilliren des Spiritus noch die sämtlichen Kaliumsalze des Rübensaftes; der Wollschweiſs, welcher bis zu 50 Prozent des Gewichtes der rohen Schafwolle ausmacht, ist ebenfalls reich an organischen Kaliumverbindungen, welche seifenartiger Natur sind.

Holzasche.

Wird Holzasche mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Trockne eingedampft, so bleibt als Rückstand eine Salzmasse, welche die rohe Pottasche darstellt. Sie besteht im wesentlichen aus Kaliumkarbonat, enthält aber auch noch andere Salze, so namentlich Kaliumsulfat, Chlorkalium und Natriumsalze, nebst unverbrannten organischen Materien und geringen Mengen von kieselsaurem Kalium. Die rohe Pottasche wird gewöhnlich geglüht (calcinirt) und so in den Handel gebracht. Der Name „Pottasche" rührt von der Sitte her, dieses Calciniren in Töpfen vorzunehmen. Aus der Pottasche erhält man durch Auflösen derselben in wenig Wasser, wobei die schwerer löslichen Salze zum Teil schon ungelöst zurückbleiben, und Eindampfen der Lösung, bis alle fremden (sämtlich schwerer löslichen) Salze auskrystallisirt sind, ein ziemlich reines Kaliumkarbonat. Durch Eindampfen der Mutterlauge bis zur Trockne erhält man dann die gereinigte Pottasche.

Gereinigte Pottasche.

Die Verarbeitung der Schlempekohle, welche meist auch sehr reich an Natrium und an Schwefelsäure ist, geschieht in der Weise, daſs man zunächst Kaliumsulfat, eventuell auch noch Chlorkalium und Natriumkarbonat auskrystallisiren läſst und dann ein Doppelsalz, $KNaCO_3 + 6H_2O$, gewinnt, welches durch wenig siedendes Wasser zersetzt wird, wobei nur das Kaliumkarbonat in Lösung geht.

Kaliumkarbonat ist in Wasser auſserordentlich leicht unter spontaner Erhitzung löslich: 100 g Wasser nehmen bei 0° 83 g, bei 135° gar 205 g Kaliumkarbonat auf. Beim Erkalten einer heiſs gesättigten Lösung erhält man glänzende, monokline Krystalle, die 21,43 Prozent Wasser enthalten und die Zusammensetzung $2K_2CO_3 + 3H_2O$ besitzen. Kaliumkarbonat ist an der Luft zerflieſslich; die dabei entstehende ölige Flüssigkeit wurde von den alten Chemikern, welche ihr Kaliumkarbonat (*Alkali vegetabile fixum*) durch Glühen von Weinstein gewannen, als Weinsteinöl (*Oleum tartari*) bezeichnet. Kaliumkarbonat besitzt ein specifisches Gewicht 2,3 und schmilzt bei etwa 1045°.

Kaliumdikarbonat.

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine konzentrirte Lösung von Kaliumkarbonat krystallisirt das schwerer lösliche Kaliumdikarbonat $KHCO_3$. Es bildet ziemlich groſse, durchsichtige, farblose, nicht zerflieſsliche Krystalle des monoklinen Systems, löst sich in etwa 4 Teilen

kalten Wassers, reagirt schwach alkalisch und verwandelt sich beim Kochen seiner Lösung in gewöhnliches (normales) Kaliumkarbonat. Die gleiche Umwandlung erleidet das Salz beim Erhitzen:

$$2\,KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O\,.$$

Cyankalium. Cyankalium KCN bildet sich beim Erhitzen aller organischen stickstoffhaltigen Substanzen mit metallischem Kalium, beim Zusammenschmelzen von Kaliumnitrit mit Kaliumacetat, sowie durch Überleiten von Ammoniakgas über ein Gemenge von Ätzkali oder auch von Kaliumkarbonat mit Kohle bei hoher Temperatur. Das letztere Verfahren dient seit einiger Zeit zur technischen Gewinnung des Cyankaliums.

Darstellung von Cyankalium im Reagenzrohre. Man erhitze etwas Harnsäure oder irgend eine andere trockene, stickstoffhaltige, organische Substanz mit einem Stückchen Kaliummetall in einem engen Reagirrohre bis zum Glühen und tauche das noch heifse Rohr in ein Bechergläschen mit kaltem Wasser, so dafs es zerspringt und der Rohrinhalt zur Lösung, das überschüssige Kalium zur Zersetzung gelangt. Ferner erhitze man in einem zweiten Reagirrohre ein Gemisch von 1 g Kaliumnitrit mit 1 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat und 2 g geglühtem Kaliumkarbonat und bringe die Schmelze in der gleichen Weise zur Lösung. Filtrirt man von der ausgeschiedenen Kohle und den Glasscherben ab, so erhält man in beiden Fällen Filtrate, welche beim direkten Ansäuern stark nach Blausäure riechen und beim Versetzen mit etwas Eisenchlorid- und Eisenvitriollösung und nachfolgendem Ansäuern Berlinerblau geben.

Technische Darstellung des Cyankaliums. Ganz reines Cyankalium erhält man durch Zusammenschmelzen von entwässertem, gelbem Blutlaugensalz mit metallischem Kalium unter Luftabschlufs:

$$K_4FeC_6N_6 + 2K = 6KCN + Fe$$

und glühflüssige Filtration durch porösen Thon, wobei das metallische Eisen zurückbleibt. Das gleiche Verfahren wird auch technisch angewandt, nur dafs man an Stelle des Kaliums das wohlfeilere Natrium nimmt. Ein grofser Teil des technischen Cyankaliums enthält daher grofse Mengen von Cyannatrium, welches aber für die meisten Verwendungen dieses Produktes dieselben Dienste leistet, ja wegen seines niedrigeren Molekulargewichtes noch ausgiebiger ist. Cyankalium krystallisirt regulär und kommt in durchscheinenden krystallinischen Stücken in den Handel, welche einen betäubenden Geruch besitzen, weil schon die Kohlensäure der Luft daraus Blausäure in Freiheit setzt. In Wasser ist es sehr leicht löslich; in trockenem Zustande sehr beständig, zersetzt es sich in wässeriger Lösung und ebenso an feuchter Luft rasch unter Ammoniakentwickelung. Es ist ein vorzügliches Reduktionsmittel für pyrochemische Arbeiten und findet eine ausgedehnte technische Anwendung bei der Gewinnung des Goldes aus goldarmen Erzen oder Sanden, in der Galvanoplastik beim Vergolden, Versilbern, Vernickeln, endlich in der Photographie als Lösungsmittel für Silbersalze. Bei der Oxydation geht es leicht in Kaliumcyanat KCNO über, welches bei der Cyankaliumdarstellung als Nebenprodukt auftritt und zur Darstellung von Harnstoff (S. 440) und von Dulcin dient. Auch Schwefel wird von Cyankalium sehr leicht aufgenommen unter Bildung von Rhodankalium KCNS, ein Salz, welches wir bereits als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Kohlenoxysulfid (S. 443) kennen gelernt haben.

Kaliumcyanat. Rhodankalium.

Kaliumsilikat. Das Siliciumdioxyd zersetzt im Schmelzflusse die meisten Kaliumsalze unter Bildung von glasförmigem Kaliumsilikat, welches sich in

gepulvertem Zustande in Wasser recht langsam, aber sehr reichlich zu einer dickflüssigen klebrigen Masse auflöst (Kaliwasserglas). Man stellt die Wasserglaslösung nicht durch einfaches Kochen, sondern durch Erhitzen mit Wasser unter Druck her.

Die Auflösung des Wasserglases, auf Holz oder Papier gestrichen, trocknet zu einem glasartigen Firnis ein, welcher diese Gegenstände weniger leicht feuerfangend macht. Man wendet daher das Wasserglas an, um Holzwerk, Bedachungen, Tapeten, Theaterrequisiten, Ballettkleider, Kulissen u. dergl. vor Feuersgefahr zu schützen; auch hat es Anwendung zur Fixirung von Wandgemälden gefunden. Imprägnirt man mit Wasserglaslösung Bausteine, so werden dieselben sehr hart und der Verwitterung weniger zugänglich.

Kieselfluorkalium.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiF_6 erzeugt in Kalisalzlösungen einen Niederschlag von Kieselfluorkalium K_2SiF_6, welcher zwar aus mikroskopischen Kryställchen besteht, aber ein eigentümlich durchscheinendes, gallertartiges Aussehen besitzt. Selbst die Kaliumsalze sehr starker Säuren werden in dieser Weise durch Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt:

$$2KCl + H_2SiF_6 = K_2SiF_6 + 2HCl.$$

Das Kieselfluorkalium ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; durch Alkalien wird es nach der Gleichung

$$K_2SiF_6 + 4KOH = 6KF + Si(OH)_4$$

so leicht und glatt zersetzt, daſs man es mit Alkali unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titriren kann.

Geschichtliches und Statistisches.

Das Kalium wurde 1807 von Davy entdeckt, und damit der Anstoſs zur Entdeckung verschiedener anderer Metalle, und zur Erkenntnis der Zusammengesetztheit mehrerer bis dahin für einfach gehaltener Körper gegeben. H. Davy gewann es aus dem bis dahin für ein Element gehaltenen Ätzkali (Kaliumhydroxyd) mit Hülfe einer starken Volta'schen Säule. — Bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts war die Asche pflanzlicher Stoffe (Holz, Rübenzuckerschlempe) das wichtigste Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Kalisalzen. Auſserdem kamen nur noch tierische Abfallstoffe in Frage (Salpeterplantagen).

Die Entdeckung der Staſsfurter Kalisalzlager, denen bis in die letzten Jahre hinein immer neue Aufschlüsse in Mittel- und Norddeutschland folgten, fällt in das Jahr 1852. Anfangs betrachtete man aber die über dem gesuchten Steinsalz liegenden, infolge ihres Gehaltes an Bittererde ungenieſsbaren Salze als lästige Produkte, welche den Namen Abraumsalze erhielten. Erst allmählich lernte man den hohen Wert dieses Vorkommens für Landwirtschaft und Industrie richtig würdigen, und bezeichnet jetzt diese Salze, die seit dem Jahre 1862 regelrecht abgebaut werden, nach dem Vorgange von Paxmann als Edelsalze. Der Absatz für die Landwirtschaft ist im ständigen Wachsen begriffen, aber in gewissem Maſse abhängig von dem Verbrauch an Phosphatdünger. Durch den erhöhten Verbrauch der Landwirtschaft sowie durch das Zurückgehen der Kalisalpeterfabrikation infolge der Einführung des rauchlosen Pulvers erscheint der Anteil, den die chemische Industrie von den geförderten Kalisalzen beansprucht und der früher 80 Proz. der Gesamtförderung betrug, jetzt geringer. Im Jahre 1897 betrug er nur noch 22 Proz.

Abraumsalze.

Edelsalze.

Rubidium, Rb.

Atomgewicht Rb = 84,75. Molekulargewicht Rb = 84,75. Specifisches Gewicht 1,522 bei 15°. Schmelzpunkt 38,5°. In den meisten Salzen einwertig.

Vorkommen.

Das Rubidium findet sich weit verbreitet, aber meist nur in sehr geringen Mengen als Begleiter des Kaliums. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Rubidiumverbindungen dient der Carnallit. Der natürliche Carnallit enthält nach Feit und Kubierschky etwa 0,025 Prozent Rubidium, so dafs also bei einer Förderung von 1 500 000 Tonnen Kalisalz jährlich über 300 000 kg Rubidium aus den Kalischächten herausgeholt werden, welche gröfstenteils mit den Düngesalzen auf den Acker gelangen. Aber bei der technischen Verarbeitung des Carnallits auf Chlorkalium werden aus den Mutterlaugen künstliche Carnallite erhalten, in denen sich das Rubidium so erheblich anreichert, dafs sie direkt auf Rubidiumalaun verarbeitet werden können. Auch einige Lepidolithe und Leucite enthalten nicht unbeträchtlich Rubidium (rund $^1/_2$ Prozent), welches bei der Verarbeitung des Lepidoliths auf Lithium als Nebenprodukt gewonnen werden kann. Verschiedene Pflanzen, z. B. die Zuckerrübe, der Tabak, Thee, Kaffee nehmen das Rubidium mit Vorliebe auf, so dafs man bei der Verarbeitung von Pflanzenaschen im Grofsen häufig nennenswerten Mengen von Rubidiumsalzen begegnet.

Darstellung.

Zur Darstellung von metallischem Rubidium erhitzt man Rubidiumhydroxyd mit Magnesium:

$$2\,RbOH + Mg = 2\,Rb + MgO + H_2.$$

20 g frisch geschmolzenes Ätzrubidium werden mit 10 g feinkörniger Magnesiumfeile rasch zu grobem Pulver zerrieben, ohne Verzug in ein im Wasserstoffstrome ausgeglühtes Eisenrohr gefüllt und im trockenen Wasserstoffstrome in einem Verbrennungsofen erhitzt. Das offene Ende des Eisenrohres ist abwärts gebogen und taucht in flüssiges Paraffin, unter welchem das überdestillirende Rubidium (14 g) sich in glänzenden, grofsen Tropfen wie Quecksilber ansammelt (Erdmann und Köthner).

Eigenschaften.

Rubidium ist ein silberweifses Metall von hohem Glanze, welches aber nur unter ganz indifferenten Flüssigkeiten, wie *Paraffinum liquidum*, oder unter reinem, absolut trockenem Petroleumäther aufbewahrt werden kann, da es an der Luft und ebenso bei Anwesenheit der geringsten Spur von Feuchtigkeit sich sofort noch viel energischer als das Kalium zersetzt. Bei Bluttemperatur bereits schmelzend, ist das Rubidium bei Zimmertemperatur und selbst noch bei Winterkälte wachsweich und läfst sich unter einer schützenden Flüssigkeit leicht schneiden; nimmt man aber ein Stückchen des Metalles aus der Flüssigkeit heraus, so entflammt es bereits, sobald man es durch kräftigen Druck zwischen Filtrirpapier von der anhaftenden Flüssigkeitsschicht befreit.

Rubidiumdioxyd.

Auch im ganz trockenen Sauerstoffgase entzündet sich das Rubidium ohne äufsere Wärmezufuhr spontan unter Bildung von Rubidiumdioxyd, $RbO_2 = 116{,}51$, welches 72,75 Proz. Rubidium und 27,25 Proz. Sauerstoff enthält. Das Rubidiumdioxyd krystallisirt in dunkelbraunen Platten, ist also noch erheblich dunkler gefärbt, als das Kaliumdioxyd; in der Hitze färbt es sich noch dunkler und schmilzt gegen 500° zu einem schwarzen Öl. Mit Wasser liefert es unter Sauerstoffentwickelung Rubidiumhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd [1]); Wasserstoffgas wirkt in der Wärme nach der Gleichung:

$$4\,RbO_2 + 4\,H_2 = 4\,RbOH + 2\,H_2O + O_2$$

merkwürdigerweise ebenfalls unter Sauerstoffentwickelung ein.

Rubidiumhydroxyd.

Das Rubidiumhydroxyd, $RbOH = 101{,}63$, ist eine noch stärkere Base als das Kaliumhydroxyd; man stellt es aus Rubidiumsulfat mit Baryumhydroxyd her:

$$Rb_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2\,RbOH + BaSO_4.$$

Auch das Karbonat besitzt noch sehr ätzende Eigenschaften und ist zerfliefslich; das luftbeständige Dikarbonat krystallisirt gut.

Rubidiumsalze.

Die Rubidiumsalze sind den entsprechenden Kaliumsalzen isomorph, unterscheiden sich aber von ihnen durch erheblich höheres specifisches Gewicht und, soweit die einfachen Salze in Betracht kommen, auch meist durch bedeutend gröfsere Löslichkeit in Wasser. So ist z. B.

Rubidiumsulfat.

das Rubidiumsulfat $RbSO_4$, welches durch Umsetzung von Rubidiumeisenalaun $RbFe(SO_4)_2 + 12\,H_2O$ mit Kalkmilch, Ausfällen des gelösten Ätzkalks mit etwas Rubidiumkarbonat und Neutralisiren des Filtrates mit Schwefelsäure erhalten wird, nicht nur in festem Zustande auffallend viel schwerer als Kaliumsulfat, sondern auch seine gesättigte Lösung zeigt ein viel höheres specifisches Gewicht (1,30 gegen 1,08 bei 10°). Die stärker basische Natur des Rubidiumhydroxyds

Rubidiumdisulfat, -pyrosulfat.

macht sich ferner durch eine viel gröfsere Beständigkeit der sauren Salze bemerklich: so geht das Rubidiumdisulfat $RbHSO_4$ beim Erhitzen zwar leicht in Rubidiumpyrosulfat $Rb_2S_2O_7$ über, aber erst bei sehr hohem und anhaltendem Erhitzen entweicht Schwefeltrioxyd nach der Gleichung:

$$Rb_2S_2O_7 = Rb_2SO_4 + SO_3.$$

Rubidiumchlorid.

Die Halogenverbindungen des Rubidiums sind durch grofse Flüchtigkeit in der Hitze ausgezeichnet; sie zeigen folgende specifische Gewichte und Schmelzpunkte:

---

[1]) Als Zwischenprodukt scheint dabei ein höheres Wasserstoffsuperoxyd von der empirischen Zusammensetzung HO_2 aufzutreten, was sich bei der Titration der frisch bereiteten Lösung durch die relativ grofse Menge des entwickelten Sauerstoffgases kundgiebt.

	Specifisches Gewicht	Schmelzpunkt
RbCl	2,20	710°
RbBr	2,78	683°
RbJ	3,45 [1])	641½° [1])

Von dem Chlorid lösen sich 83 g in 100 g Wasser von 7°, von dem Bromid 105 g bei 16°, von dem Jodid 140 g bei 15°. Die Löslichkeit des Jodrubidiums wächst mit der Temperatur stärker als diejenige des Jodkaliums.

Bromrubidium und Jodrubidium.

Bromrubidium RbBr und Jodrubidium RbJ werden technisch dargestellt und finden als Arzneimittel Verwendung. Diese Verbindungen vermögen noch mehrere Atome Halogen zu addiren. Besonders ausgeprägt ist diese Fähigkeit beim Jodrubidium: leitet man z. B. in eine mäfsig konzentrirte (2:5), kalte Lösung des Salzes Chlorgas bis zur Sättigung ein, so wird es unter starker Erwärmung aufgenommen und beim Wiedererkalten krystallisirt Jodrubidiumtetrachlorid $RbJCl_4$ in dunkel goldgelben, monoklinen Tafeln, die in Wasser ziemlich leicht, aber in Salzsäure schwer löslich sind. Mit Brom vereinigt sich das Rubidiumjodid zu einem Dibromid $RbJBr_2$.

Jodrubidiumtetrachlorid, -dibromid.

Das Rubidium scheint somit nicht nur gegen Sauerstoff, sondern auch gegen Halogene mehrwertig aufzutreten, und zwar könnte man es in seinen verschiedenen Halogenverbindungen als dreiwertig und als fünfwertig auffassen. Indessen ist es üblicher, derartige Verbindungen mit nicht genau bekannter Konstitution als Doppelsalze zu bezeichnen, indem man es im Unklaren läfst, durch welche Kräfte die beiden Teile, welche man in dem Molekül des „Doppelsalzes" annimmt, zusammengehalten werden. So hat es z. B. vom mnemotechnischen Standpunkte aus eine gewisse Berechtigung, in dem Jodrubidiumtetrachlorid, welches beim Erhitzen in Chlorrubidium und Jodtrichlorid zerfällt:

Theorie der Doppelsalze.

$$RbJCl_4 = RbCl + JCl_3,$$

diese beiden Spaltungsprodukte bereits präexistirend anzunehmen. In diesem Sinne kann man das Jodrubidiumtetrachlorid als eine Doppelverbindung von Chlorrubidium mit Jodtrichlorid bezeichnen, darf aber dabei nicht vergessen, dafs damit im Grunde über die Bindungsweise der Atome in dem Molekül $RbJCl_4$ gar nichts ausgesagt ist. Für die Konstitution dieses Moleküls sind aber die Eigenschaften des Rubidiumatomes mafsgebend, denn ersetzen wir dieses durch das ihm sonst so ähnliche Kaliumatom, so wird nicht der gleiche Effekt erzielt; die den Doppelsalzen des Rubidiums entsprechenden Kaliumverbindungen sind, wenn überhaupt existenzfähig, sehr viel leichter löslich und zersetzlich. Dies zeigt sich deutlich bei den Doppelsalzen mit Magnesium (Carnallite, Phosphate), mit dreiwertigem Eisen (Eisenalaune) und vierwertigem Blei, aber auch bei den gewöhnlichen Alaunen und bei den Platindoppelsalzen.

Rubidiumperchlorat.

Rubidiumperchlorat $RbClO_4$ ist in kaltem Wasser fast noch einmal so schwer löslich, als das entsprechende Kaliumsalz; es macht also eine Ausnahme von der Regel, nach der die einfachen Salze des Rubidiums löslicher sein sollen, als die entsprechenden Kaliumver-

[1]) Diese Konstanten sind an sorgfältig gereinigten Präparaten eigener Darstellung bestimmt worden.

bindungen, und schliefst sich vielmehr den Doppelsalzen an, welche beim Rubidium ganz allgemein weit schwerer löslich und viel beständiger sind, als beim Kalium. Von solchen Doppelsalzen sind hier als charakteristisch noch zu nennen das Rubidiumborfluorid $RbBF_4$ (löslich in 100 Teilen siedenden Wassers), und Rubidiumsiliciumfluorid Rb_2SiF_6.

Rubidiumborfluorid u. -siliciumfluorid.

Cäsium.

Cäsium.

Ein sehr seltenes Element ist das Cäsium, welches als wesentlicher Bestandteil nur in den beiden Mineralien Castor und Pollux gefunden worden ist (Cäsiumaluminiumsilikate), aufserdem als Begleiter des Rubidiums hier und da in sehr kleiner Menge auftritt, z. B. in den Dürkheimer und den Nauheimer Mutterlaugensalzen. Man isolirt es durch Fällung mit Antimonchlorür als schwer lösliches Doppelsalz, denn es neigt zur Bildung von Doppelverbindungen in noch viel höherem Grade, als das Rubidium. Das Cäsiummetall, $Cs = 131,89$, ist zuerst durch Elektrolyse von geschmolzenem Cyancäsium $CsCN$ dargestellt worden. Viel bequemer gewinnt man es durch Destillation von Cäsiumhydroxyd mit Magnesiumfeile im Wasserstoffstrome (Erdmann und Menke). Das Cäsium schmilzt schon bei 26,5° und siedet auch niedriger, als das Rubidium. Menke giebt die Dichte des Cäsiums zu 2,4 an; Eckardt und Graefe fanden dagegen das specifische Gewicht des festen Metalls bei 26° zu 1,886, das des flüssigen bei 27° zu 1,836. Von Verbindungen, die in ihrer Zusammensetzung von denjenigen des Kaliums und des Rubidiums abweichen, sei das Pentajodid CsJ_5 und das Bromojodid $CsBr_2J_2$ erwähnt. Im übrigen bildet das Cäsium Verbindungen, welche sich von den isomorphen Rubidiumverbindungen wesentlich nur durch ihr aufserordentlich hohes specifisches Gewicht unterscheiden, soweit sie einfache Salze sind, noch leichter, und, soweit sie Doppelsalze sind, noch schwerer löslich sind als die entsprechenden Rubidiumverbindungen. Das aus Chlorcäsiumlösung durch den Strom bei Gegenwart von Quecksilber erhaltene Cäsiumamalgam oxydirt sich an der Luft viel rascher als das Rubidiumamalgam, zersetzt das Wasser sehr leicht und verhält sich gegen Kalium- und selbst gegen Rubidiumamalgam elektropositiv; das Cäsium ist daher das elektropositivste aller Metalle.

Geschichtliches.

Das Cäsium wurde im Jahre 1860 von Bunsen und Kirchhoff im Laufe ihrer spektralanalytischen Untersuchungen entdeckt; das Metall im freien Zustande darzustellen, gelang erst Setterberg 1881.

Ammonium und ähnliche zusammengesetzte Radikale.

Ammonium.

Auf Seite 198 wurde bereits bemerkt, dafs sich das Ammonium $-NH_4$ genau so wie ein dem Rubidium aufserordentlich ähnliches Alkalimetall verhält. Metalle sind die einfachsten Körper, die wir kennen; ihre Moleküle bestehen nur aus einem einzigen Atom (S. 39, 70 und 73), daher kann eine aus mehreren Atomen bestehende Gruppe, wie $-NH_4$, nie in Wirklichkeit ein Metall sein. Ein wesentlicher Teil der metallischen Eigenschaften ist aber offenbar lediglich von dem Vorhandensein freier Valenzen abhängig, denn selbst nichtmetallischen Elementen verleiht der *status nascendi*, in welchem sie in Form einfacher Moleküle mit freien Valenzen auftreten, metallische Eigenschaften,

welche unter Umständen festgehalten werden können, wenn man sie mit einem geeigneten Metalle legirt (S. 111). Ganz ähnlich verhält es sich mit den metallischen Eigenschaften des Ammoniums $-NH_4$, sie sind lediglich der freien Valenz des Ammoniums zuzuschreiben, welche es in den Stand setzt, nach Art einwertiger Alkalimetalle sich mit Halogenen und andern Säureresten zu Salzen zu vereinigen. In wässerigen Lösungen von Ammoniumsalzen befinden sich solche Ammoniumreste $-NH_4$, wenn auch vielleicht nur in relativ geringer Anzahl, in freiem Zustande; durch elektrischen Druck oder durch den Lösungsdruck von Natriumamalgam kann man sie in Quecksilber hineindrücken (vergl. das Schlufskapitel über die Theorie der Lösungen) und erhält so ein **Ammoniumamalgam**, welches freilich nur geringe Beständigkeit besitzt.

Ammoniumverbindungen.

Die Verbindungen des Ammoniums schliefsen sich nach ihren krystallographischen Eigenschaften, ihrer Löslichkeit, ihrem chemischen Verhalten so eng an diejenigen des Rubidiums an, dafs im folgenden wesentlich nur die Unterschiede beider Reihen hervorgehoben werden sollen. Über die Bildung der Ammoniumverbindungen beim Verwittern der Gesteine und bei Gewitterentladungen, sowie über ihr Vorkommen im Carnallit und ihre Darstellung vergleiche S. 194 bis 206.

Ammoniumhydroxyd.

Das Ammoniumhydroxyd unterscheidet sich von dem Rubidiumhydroxyd durch seine Fähigkeit, Wasser abzuspalten:

$$NH_4(OH) = NH_3 + H_2O,$$

es ist ganz unbeständig (S. 198). Ersetzt man aber die Wasserstoffatome des Ammoniums sämtlich durch Methyl, Äthyl oder andere organische Reste, so gelangt man zu den **Ammoniumbasen**, deren Hydroxyde beständig, stark ätzend und dem Rubidiumhydroxyd aufserordentlich ähnlich sind.

Ammoniumbasen.

Stickstoffammonium.

Stickstoffammonium N_4H_4 oder $NH_4\text{–}N_3$ wird erhalten durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Diazohippuramid mit NH_3 (Curtius und Rissom):

$$C_6H_5 . CONHCH_2 . CONHN_2OH + 2NH_3$$
$$= C_6H_5 . CONHCH_2 . CONH_2 + N_4H_4 + H_2O.$$

Man überläfst die Flüssigkeit eine Zeit lang sich selbst, kocht dann am Rückflufskühler, bis kein NH_3 mehr entweicht, und gewinnt beim Erkalten einen Teil direkt; den Rest aus dem alkoholischen Filtrat durch Fällen mit Äther. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es in derben farblosen Blättern, die dem Salmiak im Aussehen täuschend ähnlich sind. Es ist explosiv und dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Metallnitride und der Stickwasserstoffsäure (S. 191).

Ammoniumnitrit.

Das recht unbeständige **Ammoniumnitrit** NH_4NO_2 (S. 144) erhält man durch Einwirkung von Silbernitrit auf Salmiaklösung, oder durch Zerlegung von Bleinitrit mit Ammoniumsulfat und Verdunsten des Filtrates im Vakuum bei niederer Temperatur als zerfliefsliche Krystallmasse; auch aus Luft mit Ammoniakgas unter der Einwirkung von Platinasbest entstehen dicke Nebel von Ammoniumnitrit.

Ammoniumnitrat.

Das **Ammoniumnitrat** (salpetersaures Ammonium, *Nitrum flammans*) NH_4NO_3 wird durch Neutralisiren wässerigen Ammoniaks mit Salpetersäure dargestellt und bildet grofse, farblose, sechsseitige Säulen. Es ist in Wasser unter starker Temperaturerniedrigung aufserordentlich leicht löslich (Kälteerzeugung), schmilzt beim Erhitzen und zerfällt dann in Wasser und Stickoxydul.

Anwendung in der Brisanztechnik.

Eine besondere Wichtigkeit hat neuerdings das Ammoniumnitrat für die Brisanztechnik erlangt. Es ist viel beständiger, als die eben genannten Stickstoffverbindungen des Ammoniums und entwickelt doch bei der Zersetzung eine beträchtliche Menge von Gasen. Für sich ist es nur äufserst schwierig zur Explosion zu bringen, gewährt daher in der Sprengtechnik eine grofse Sicherheit. In Mischung mit Kohle oder mit organischen Substanzen brennt es beim Anzünden ruhig ab; es bedarf einer besonders energischen Knallquecksilberexplosionswelle, um derartige Mischungen zum Verpuffen zu bringen, aber dann explodiren sie mit sehr kräftiger Wirkung, an der sich das Ammoniumnitrat auch in seiner Eigenschaft als Oxydationsmittel beteiligt. Das Ammoniumnitrat hat infolge dessen in letzterer Zeit das Kaliumnitrat in der Brisanztechnik mehr und mehr verdrängt, wobei auch der Umstand mafsgebend war, dafs die Ammoniumnitratmischungen bei der Verpuffung keine Asche hinterlassen und daher im Gegensatz zu dem alten Schiefspulver nur eine **schwache** Rauchentwickelung verursachen.

Rauchschwaches Pulver.

Schwefelammonium.

Schwefelammonium $(NH_4)_2S$ stellt farblose, nadelförmige Krystalle von alkalischer Reaktion dar, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen, indem sie einen Teil ihres Ammoniaks verlieren.

In Lösung erhält man Schwefelammonium, wenn man wässeriges Ammoniak in zwei gleiche Teile teilt, den einen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und dann den andern hinzufügt. In Krystallen erhält man die Verbindung, wenn man 1 Liter Schwefelwasserstoffgas mit etwas mehr wie 2 Litern Ammoniakgas bei sehr niedriger Temperatur (— 18°) vermischt.

Ammoniumsulfhydrat.

Ammoniumhydrosulfid (Ammoniumsulfhydrat) NH_4SH bildet farblose, sehr flüchtige, durchdringend nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riechende, an der Luft sich rasch gelb färbende Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich aber an der Luft ebenfalls rasch gelb. Sehr starke Sulfobase.

Man erhält Ammoniumhydrosulfid in Krystallen durch Vereinigung gleicher Volume Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas bei starker Abkühlung, oder wenn man durch eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Alkohol trockenes Schwefelwasserstoffgas leitet. In Lösung erhält man diese Verbindung, wenn man wässeriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. Die so erhaltene Lösung ist es, die unter dem Namen **Schwefelammonium** in der analytischen Chemie eine häufige Anwendung findet, und zur Erkennung und Scheidung der Metalle benutzt wird.

Digerirt man elektronegative unlösliche Sulfide (Schwefelmetalle) mit Ammoniumhydrosulfid (**Schwefelammonium der Laboratorien**), so bilden sich lösliche Sulfosalze.

Ammoniumsulfat.

Das Ammoniumsulfat (schwefelsaures Ammonium) $(NH_4)_2SO_4$ ist isomer dem Rubidiumsulfat, von dem es sich durch seine Zersetzlichkeit beim Erhitzen unterscheidet. Es ist dasjenige Ammoniumsalz, welches als hauptsächliches Ausgangsmaterial für die technische Darstellung der Ammoniumverbindungen dient; seit die Kokereien (S. 195 und 391) grofse Mengen von rohem Ammoniumsulfat liefern, konkurrirt es als Düngesalz mit dem Chilisalpeter. Für diesen Zweck ist das Salz auf Abwesenheit von Rhodan zu prüfen (vergl. bei Eisen), da die Rhodansalze auf Pflanzen giftig wirken. Das specifische Gewicht der Ammoniumsulfatlösungen ergiebt sich aus untenstehender Tabelle.

Ammoniumpersulfat.

Ammoniumpersulfat NH_4SO_4 (S. 254) ist monoklin, also nicht isomorph mit dem triklinen Kaliumpersulfat, wohl aber mit den ebenfalls monoklinen Persulfaten des Rubidiums und des Cäsiums (Marshall).

Chlorammonium.

Chlorammonium (Salmiak) NH_4Cl stellt entweder ein weifses Krystallpulver oder, durch Sublimation erhalten, runde, durchscheinende, zähe weifse Kuchen von faserig krystallinischem Gefüge dar. Es krystallisirt in Oktaëdern, die gewöhnlich faserig aneinandergereiht sind, wodurch das faserige Gefüge und die schwere Pulverisirbarkeit der Salmiakkuchen bedingt ist.

Der Salmiak schmeckt scharf und ist in Wasser weniger leicht löslich als Ammoniumsulfat. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich vollständig, ohne zu schmelzen, und kann daher durch Sublimation gereinigt werden; stark erhitzt, zerfällt sein Dampf in Salzsäure- und Ammoniakdampf, welche sich aber beim Sinken der Temperatur wieder zu Chlorammonium verbinden (Dissociation). Auch beim Kochen seiner Lösungen entweicht etwas Ammoniak; dabei nimmt die Lösung saure Reaktion an.

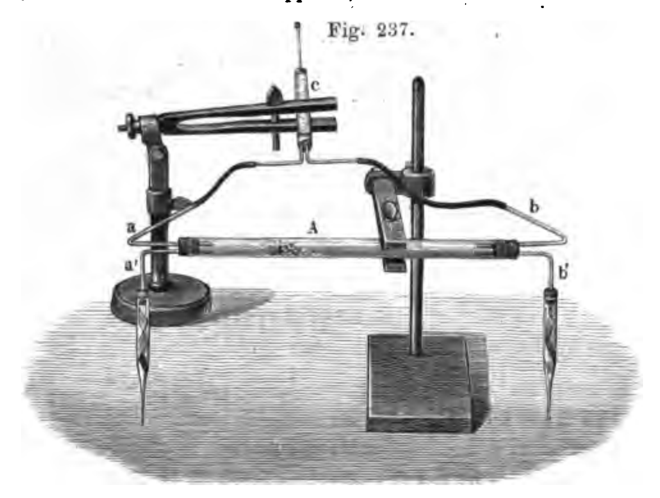
Specifisches Gewicht der Lösungen von Ammoniumsulfat und von Chlorammonium bei 15°.

Prozente	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4Cl	Prozente	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4Cl
5	1,0287	1,01580	30	1,1724	In diesen Prozentgehalten nicht mehr löslich
10	1,0575	1,03081	35	1,2004	
15	1,0862	1,04524	40	1,2284	
20	1,1149	1,05929	45	1,2583	
25	1,1439	1,07304	50	1,2890	

Bake hat 1894 behauptet, dafs absolut trockenes Salzsäuregas sich mit absolut trockenem Ammoniakgase nicht verbinde; dies ist nach Gutmann (1898) zum mindesten sehr fraglich. Die Dampfdichte des Salmiaks fand Gutmann zu 13,6 bis 16,4. — Da die Salzsäuremoleküle sich langsamer bewegen, als die Ammoniakmoleküle, so läfst sich die Dissociation von

Salmiak mittels Diffusion durch einen Asbestpfropfen nachweisen (Fig. 237). Man leitet bei *c* Luft durch den Apparat, erhitzt den Salmiak in dem weiten

Fig. 237.



Dissociation des Salmiaks.

Glasrohre und konstatirt die Blaufärbung roten Lackmuspapieres bei *a'*, die Rotfärbung blauen Lackmuspapieres bei *b'*.

Ammoniumphosphat.

Diammoniumphosphat $(NH_4)_2HPO_4$ bildet grofse, klare, monokline Krystalle, in Wasser leicht löslich und in der Hitze sich in Ammoniak und zurückbleibende Orthophosphorsäure zersetzend. Setzt man zu einer Lösung des Salzes noch so viel Phosphorsäure, als es bereits enthält, so krystallisirt das Monoammoniumorthophosphat $(NH_4)H_2PO_4$.

Ammoniumkarbonat.

Ammoniumkarbonat $(NH_4)_2CO_3 + H_2O$ bildet eine seidenglänzende, stark ammoniakalisch riechende Krystallmasse, sehr leicht löslich in Wasser, schwierig in Alkohol. Zersetzt sich an der Luft aufserordentlich rasch unter reichlicher Ammoniakentwickelung; dabei verlieren die Krystalle ihren Glanz und werden zugleich feucht, wobei sie in Ammoniumsesquikarbonat übergehen. Beim gelinden Erhitzen in einem verschlossenen Gefäfse schmelzen die Krystalle und liefern endlich ein Sublimat.

Ammoniumsesquikarbonat.

Ammoniumsesquikarbonat $(NH_4)_2CO_3 + 2HNH_4CO_3$ bildet eine weifse, durchscheinende, an der Luft leicht verwitternde und undurchsichtig werdende, nach Ammoniak riechende Krystallmasse, schon bei gelinder Wärme sich vollständig und unzersetzt verflüchtigend. Die bei 15° gesättigte wässerige Lösung zeigt ein specifisches Gewicht von 1,414 und enthält 44,90 Proz. Ammoniumsesquikarbonat. In nachfolgender Tabelle bedeutet δ die Abnahme oder Zunahme des specifischen Gewichts für je einen Grad.

Ammoniumsesquikarbonat ist das kohlensaure Ammoniak des Handels und der Pharmacie (*Ammonium carbonicum*), und wurde früher durch trockene Destillation von stickstoffhaltigen Tierstoffen: Horn, Klauen, Hufen, Leder-

abfällen, gewonnen. Das so gewonnene, durch brenzliche Öle verunreinigte Salz führte in der Pharmacie die Namen *Sal cornu cervi volatile*, Hirschhornsalz, oder *Ammonium carbonicum pyro-oleosum*.

Sal cornu cervi volatile.

Specifisches Gewicht der Lösungen von gewöhnlichem Ammoniumkarbonat bei 15°.

Specifisches Gewicht	Prozentgehalt	δ	Specifisches Gewicht	Prozentgehalt	δ
1,010	3,18	0,0002	1,080	23,78	0,0006
1,020	6,04	0,0003	1,090	26,82	0,0007
1,030	8,93	0,0004	1,100	29,93	0,0007
1,040	11,86	0,0004	1,110	33,45	0,0007
1,050	14,83	0,0005	1,120	36,88	0,0007
1,060	17,70	0,0005	1,130	40,34	0,0007
1,070	20,70	0,0005	1,140	44,29	0,0007

Ammoniumdikarbonat.

Ammoniumdikarbonat (doppeltkohlensaures Ammonium) HNH_4CO_3 krystallisirt in grofsen, farblosen und fast geruchlosen rhombischen Prismen und bildet sich beim Einleiten von Kohlendioxyd im Überschufs in Ammoniak.

Phosphonium.

Das Phosphoniumhydroxyd $PH_4.OH$ (S. 342) steht zu dem Phosphorwasserstoff PH_3 in demselben Verhältnis, wie das Ammoniumhydroxyd zum Ammoniak, hat aber weit schwächer basische Eigenschaften.

Jodphosphonium.

Am beständigsten ist von den Phosphoniumsalzen das Jodphosphonium PH_4J (S. 331 und 354); es bildet farblose, durchsichtige, diamantglänzende, quadratische Krystalle, leicht sublimirbar, siedet bei etwa 80° und zersetzt sich mit Wasser in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff, mit Alkalien in Jodalkalien und Phosphorwasserstoff (vergl. S. 341).

Viel zersetzlicher ist das Bromphosphonium PH_4Br (Siedepunkt etwa $+30°$) und das Chlorphosphonium PH_4Cl (Siedepunkt etwa $-30°$). Alle diese Halogenverbindungen sind bei niedriger Temperatur fest, bei höherer gasförmig, sublimiren sehr leicht und bilden sich durch direkte Vereinigung von Phosphorwasserstoff und Halogenwasserstoff.

Salze des Hydroxylamins.

Die Salze des Hydroxylamins entstehen aus der Base durch direkte Addition von Säuren ohne Wasseraustritt, sind meist leicht löslich in Wasser, teilweise auch in Alkohol. Seine Salze mit starken Säuren reagiren sauer, weil das Hydroxylamin als eine schwache Base diese Säuren nicht vollständig zu neutralisiren im stande ist.

Salzsaures Hydroxylamin NH_3O, HCl krystallisirt aus Wasser in Blättern, aus Alkohol in spiefsigen (monoklinen) Krystallen, ist löslich in Wasser und selbst in absolutem Alkohol (Trennung von Salmiak), schmilzt bei 151° und zersetzt sich, stärker erhitzt, in Stickstoff, Salzsäure, Salmiak und Wasser.

Schwefelsaures Hydroxylamin $(NH_3O)_2, H_2SO_4$ krystallisirt in grofsen monoklinen Prismen und ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Hydroxylaminphosphat.

Zur Darstellung des **Hydroxylaminphosphats** $(NH_3O)_3PO_4$ werden 500 g tertiäres Natriumphosphat (S. 511) in 1000 ccm Wasser gelöst und eine heifse Lösung von 273 g salzsaurem Hydroxylamin in 600 ccm Wasser hinzugegeben. Beim Erkalten scheiden sich 200 g tertiäres Hydroxylaminphosphat ab, eine weitere Menge gewinnt man durch Eindampfen der Mutterlaugen. Das Salz dient zur Darstellung des freien Hydroxylamins (S. 207).

Natrium.

Synonyma: Sodium (franz. und engl.); Натрій *(natri, russ.).*

Zeichen Na. Atomgewicht Na = 22,88. Molekulargewicht (aus der Schmelzpunktserniedrigung berechnet) Na = 22,88. Specifisches Gewicht (Wasser = 1) 0,974. Schmelzpunkt 96°. In seinen Salzen meist **einwertig**.

Vorkommen.

In den Gesteinen finden sich die Verbindungen des Natriums in fast ebenso reichlicher Menge als diejenigen des Kaliums (S. 52); das Natrium ersetzt das Kalium in vielen Silikaten (z. B. im Feldspat). Während aber bei der Verwitterung der Gesteine die Kalisalze mit grofser Begierde von den Pflanzen aufgenommen werden, geht das Natrium, gröfstenteils an Chlor gebunden, durch die Flufsläufe dem Ocean zu, der sich im Laufe der Jahrtausende mehr und mehr mit Chlornatrium angereichert hat. Während die Aschen der Landpflanzen reich an Kaliumsalzen sind, wiegen daher in der Asche der See- und Strandpflanzen in der Regel die Natriumsalze bedeutend vor. Im Tierreiche ist das Natrium im allgemeinen ebenfalls in reichlicherer Menge vorhanden. Im Blute selbst findet eine Verteilung der Kalium- und Natriumsalze in der Art statt, dafs in den Blutzellen die ersteren, im Blutserum die letzteren vorwiegen.

Bildung.

Metallisches Natrium bildet sich bei der Reduktion von Ätznatron NaOH, Natriumkarbonat Na_2CO_3 oder Natriumhyperoxyd NaO mit Kohle, Eisencarbid FeC_2, Magnesium oder Aluminium.

Darstellung im Kleinen.

Die Einwirkung des Magnesiums auf Natriumhydroxyd ist zu heftig, um als Vorlesungsversuch zu dienen; dagegen läfst sich durch Erhitzen von Natriumhyperoxyd mit frisch geglühter und gepulverter Holzkohle sehr leicht die Bildung von Natriummetall demonstriren:

$$3NaO + C = Na_2CO_3 + Na.$$

Darstellung im Grofsen.

Die Reduktionsverfahren mit Kohle oder Eisencarbid sind für die technische Darstellung des Natriummetalles verlassen. Man elektrolysirt vielmehr geschmolzenes Ätznatron oder Chlornatrium (S. 270), dessen Schmelztemperatur durch Zugabe beträchtlicher Mengen fremder Salze (5 kg Chlorkalium und 5 kg Chlorstrontium auf 4 kg Chlornatrium) erniedrigt wird, um die Bildung von Subchlorür zu vermeiden.

Eigenschaften.

Das Natrium ist, wie das Kalium, silberglänzend und bei gewöhnlicher Temperatur wachsweich, hat aber ein höheres specifisches Gewicht, einen höheren Schmelzpunkt (96°) und Siedepunkt (742°), und entzündet sich auf Wasser geworfen nicht. Es fährt dabei auf dem

Wasser herum, indem es mit Heftigkeit Wasserstoff entwickelt, und löst sich endlich als Natriumhydroxyd auf, welches dem Wasser stark alkalische Reaktion erteilt. Man kann übrigens die Entzündung des Natriums bewirken, wenn man auf die Oberfläche des Wassers einen Bogen Filtrirpapier und auf dieses das Natrium legt; bei dieser Versuchsanordnung entzündet sich der entweichende Wasserstoff, dessen Flamme durch das infolge der dabei erzeugten Hitze verdampfende Natrium gelb gefärbt erscheint.

Legirungen.

Die Verbindungen der Metalle mit einander tragen zum grofsen Teil einen wesentlich andern Charakter, als die Verbindungen der Metalle mit Metalloiden oder die Verbindungen der Metalloide unter einander. Während in den beiden letzteren Fällen die Vereinigung stets von einer ausgeprägten chemischen Aktion, meist auch von starker Wärmeentwickelung, Lichtentwickelung oder sonstiger Energieäufserung begleitet ist, immer nur nach ganz festen Gewichtsverhältnissen erfolgt und zu chemischen Verbindungen führt, deren Eigenschaften von den Ausgangsmaterialien durchaus verschieden sind, lassen sich die Metalle gröfstenteils in beliebigen Gewichtsverhältnissen zusammenschmelzen, ohne dafs in den meisten Fällen eine chemische Reaktion oder auch nur eine erhebliche Wärmeentwickelung dabei stattfände. Die entstehenden Produkte tragen meist nicht die scharfen Merkmale chemischer Verbindungen (S. 59), sondern weichen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nur unbeträchtlich von den Ausgangsmaterialien ab: sie besitzen durchweg ein metallisches Aussehen, eine Farbe, deren Nüance zwischen den Farben der angewandten Metalle liegt, und einen niedrigeren Schmelzpunkt als die reinen Metalle. Man bezeichnet solche Produkte als Metalllegirungen; sie sollen direkt im Anschlufs an die reinen Metalle behandelt werden.

Kaliumnatriumlegirung.

Schmilzt man Natrium mit Kalium zusammen, so bilden sich gleichförmige Mischungen vom Aussehen des Quecksilbers, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben, wenn sie auf 1 g Natrium 2 bis 10 g Kalium enthalten; nach Joannis ist in diesen Legirungen eine krystallisirbare Verbindung NaK_2 vorhanden. Legirungen, welche nur wenig Kalium enthalten, sind dagegen spröde und fest; daher ist auch das elektrolytisch gewonnene technische Natriummetall härter als reines Natrium.

Versand und Verwendung des Natriums.

Natrium kommt in evakuirten Blechbüchsen oder in Stangen von $2^1/_2$ cm Dicke und 30 cm Länge in den Handel, welche mit geschmolzenem Paraffin überzogen oder unter Erdöl versandt werden. Es findet wesentlich nach drei Richtungen Verwendung: 1. bei der Goldgewinnung (Darstellung von technischem Cyankalium, Goldextraktion mit Natriumamalgam); 2. zur Darstellung des Natriumhyperoxyds (für Bleichereizwecke); 3. zur organischen Synthese (z. B. Darstellung von Acetessigester und Antipyrin).



Natrium mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Natrium-superoxyd.

Erhitzt man Natrium in trockenem Sauerstoff- oder in trockenem Luftstrome, so bildet sich ein Natriumoxyd NaO, welches gewöhnlich als Natriumsuperoxyd bezeichnet wird, weil es stark oxydirende Eigenschaften besitzt. Dieses Oxyd NaO = 38,76 wird daher technisch dargestellt, indem man metallisches Natrium in flachen Kästen aus Aluminium bei 400° der Einwirkung sauerstoffarmer Luft aussetzt.

In sauerstoffreicher Luft würde die Verbrennung des Natriums zu heftig vor sich gehen, das Aluminium, welches bei mäfsiger Temperatur dem Natriummetall und Natriumoxyd vorzüglich widersteht, würde schmelzen und in Aluminat verwandelt werden. Man schaltet daher in langen Öfen eine grofse Zahl solcher Kästen, die zweckmäfsig auf Rädern laufen, hinter einander und läfst die von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd sorgfältig befreite Luft nach dem Gegenstromprincip zuerst über diejenigen Kästen streichen, deren Inhalt bereits nahezu vollständig oxydirt ist.

Natriumsuperoxyd bildet ein hellgelbes, in Wasser unter Aufschäumen und starker Erhitzung sehr leicht lösliches Pulver, welches beim Eintragen in eiskalte verdünnte Mineralsäuren Wasserstoffsuperoxyd liefert (S. 139) und daher in der Bleicherei eine wichtige Verwendung findet (S. 142).

In der analytischen Chemie dient eine Mischung von Natriumsuperoxyd mit seinem halben Gewichte Natriumkarbonat als bequemes Oxydationsmittel für Schmelzprozesse (an Stelle von Salpeter oder Kaliumchlorat). Das Molekulargewicht des Natriumsuperoxyds ist unbekannt und eine Verdoppelung der einfachen Formel NaO daher nicht berechtigt. Ein anderes Oxyd des Natriums ist nicht mit Sicherheit bekannt, namentlich gelingt es nicht, ein Oxyd Na_2O herzustellen (Forcrand).

Natrium-hydrür.

Wird Natrium im Wasserstoffgasstrome erhitzt, so findet Absorption des Wasserstoffs bei 300° statt und man erhält die Wasserstoffverbindung Na_2H als eine silberweifse Masse von 0,959 Volumgewicht. Bei 240° zerfällt die Verbindung wieder in ihre Elemente.

Natrium-hydroxyd.

Das Natriumhydroxyd, NaOH = 39,76 (*Natrium hydricum*, Natronhydrat, Ätznatron, kaustische Soda, *Soda caustique*), bildet sich beim Eintragen von Natrium in Wasser:

$$2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2.$$

Das Eintragen von Natriummetall in Wasser mufs unter ganz besonderen Vorsichtsmafsregeln geschehen, da sonst sehr heftige Explosionen eintreten können. Diese Explosionen sind Knallgasexplosionen, die zum Teil dadurch veranlafst werden, dafs hinzutretende Luft sich mit dem entwickelten Wasserstoffgase mischt und dann das durch die Reaktionswärme glühend gewordene Natriummetall oder Natriumhydroxyd die Zündung bewirkt. Aber auch bei völligem Luftabschlufs kann sich infolge der hohen Reaktionstemperatur Knallgas durch Wasserzersetzung bilden (vergl. S. 135). Nach Hantzsch und Sebaldt genügt es, durch Einleiten eines starken Stromes reinen Wasserstoffs das Wasser in stete Bewegung zu versetzen und die Luft dadurch fernzuhalten. Wohlfeiler ist folgendes Verfahren, bei dessen Ausführung man aber nicht versäume, sich durch eine Schutzbrille gegen etwa verspritzendes

glühendes Natrium oder Ätznatron zu schützen. Man stellt eine grofse Silberschale auf einem Strohkranze in kaltes, fliefsendes Wasser, bringt 10 ccm Weingeist in die Schale und trägt blankes Natrium ein, bis keine Einwirkung mehr stattfindet. Dann wird unter Bewegung der Schale abwechselnd Wasser und Natrium in kleinen Mengen zugegeben; indem so das Metall immer auf eine konzentrirte kalte Ätznatronlösung einwirkt, verläuft die Reaktion gefahrlos. Hat man genug von der dickflüssigen konzentrirten Lauge erhalten, so entwässert man durch Erhitzen bis zur eben beginnenden Rotglut und giefst das Natriumhydroxyd in Formen aus Silber oder aus blankem Eisen.

Natriumhydroxyd besitzt das specifische Gewicht 2,13, ist in der Kälte weifs und spröde, bei Rotglut wasserhell und dünnflüssig. Es ist nicht so zerfliefslich wie Kaliumhydroxyd und verwandelt sich allmählich an der Luft in Natriumkarbonat, ein ebenfalls nicht zerfliefsliches Salz. Die wässerige Lösung des Natriumhydroxydes führt den Namen Natronlauge oder *Liquor Natri caustici*. Aus sehr konzentrirter Lösung scheiden sich bei niederer Temperatur rhombische Prismen von krystallisirtem wasserhaltigem Natriumhydroxyd $NaOH + 3^1/_2 H_2O$ aus, welche bei + 6° schmelzen.

Natronlauge.

Specifisches Gewicht der Natronlauge bei 15°.

Prozente NaOH	Specifisches Gewicht	Prozente NaOH	Specifisches Gewicht
1	1,012	35	1,384
5	1,059	40	1,437
10	1,115	45	1,488
15	1,170	50	1,540
20	1,225	55	1,591
25	1,279	60	1,643
30	1,332		

Technisches Ätznatron.

Das Natriumhydroxyd findet eine sehr vielseitige technische Verwendung, namentlich in der Seifenfabrikation und zur Reinigung des Speisewassers für Dampfkessel, überhaupt zur technischen Wasserreinigung. Das Natriumhydroxyd ex metallo, dessen Darstellung wir oben beschrieben haben, ist für diese Zwecke nicht wohlfeil genug und man hat daher begonnen, Natriumhydroxyd aus Kochsalzlösung elektrolytisch in derselben Weise zu gewinnen, wie man das technische Ätzkali darstellt (S. 483). Ob dieses Verfahren sich bewähren wird, kann erst die Zukunft zeigen. Gegenwärtig wird die Hauptmenge des technischen Ätznatrons aus Natriumkarbonatlösung mit gelöschtem Kalk hergestellt oder direkt als Nebenprodukt der Sodafabrikation gewonnen:

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2 NaOH.$$

Das beim Verdampfen der Lauge in eisernen Kesseln hinterbleibende Ätznatron wird glühflüssig in Cylinder aus Eisenblech gegossen, die in verlötetem Zustande zum Versand kommen. Dieses

technische Ätznatron ist meist ganz aufserordentlich unrein; die Prüfung geschieht in der bei Kaliumhydroxyd angegebenen Weise.

Sauerstoffreiche Hydroxyde des Natriums.

Ein Hydrat des Natriumsuperoxyds von der Formel $NaO + 4H_2O$ kann in glänzenden, luftbeständigen Blättchen erhalten werden (Forcrand). Einer noch höheren Oxydationsstufe entspricht die Verbindung $NaO-OH$, in welcher das Natrium dreiwertig erscheint (Tafel).

Volumverhältnisse bei der Oxydation der Alkalimetalle.

Bei der Vereinigung der Alkalimetalle mit Sauerstoff und Wasserstoff treten höchst merkwürdige Volumveränderungen ein, welche erst durch die Erkenntnis, dafs die Metalle auch im festen Zustande aus einatomigen Molekülen bestehen, einigermafsen verständlich werden. Die Metalle besitzen im Gaszustande, wie wir gesehen haben (S. 71), die merkwürdige Eigenschaft, dafs ihr Volumen durch Hinzuleiten eines anderen sich damit verbindenden Gases niemals vermehrt werden kann. Besäfsen die Alkalimetalle im festen Zustande dieselbe Eigenschaft, so müfste das Kalium, wenn es ohne Volumveränderung in Kaliumhydroxyd KOH überginge, sein specifisches Gewicht 0,875 auf 1,256 erhöhen, und das Natrium (specifisches Gewicht 0,974) müfste ein Natriumhydroxyd vom specifischen Gewicht 1,693 liefern. In Wirklichkeit besitzen die Alkalihydroxyde aber noch viel höhere specifische Gewichte (2,044 und 2,13), ihre Bildung aus den Metallen findet also nicht nur ohne Volumvermehrung, sondern sogar mit erheblicher Kontraktion statt. 100 ccm Kaliummetall geben 61,5 ccm Kaliumhydroxyd und 100 ccm Natriummetall 79,5 ccm Natriumhydroxyd.

Verbindungen des Natriums mit andern Metalloiden.

Stickstoffnatrium, Natriumamid.

Stickstoffnatrium NaN_3 wird durch Neutralisiren von Stickwasserstoffsäure HN_3 mit Soda als eine leicht lösliche, in Würfeln krystallisirende Verbindung von salzigem Geschmack erhalten; das trockene Salz verpufft leicht beim Erhitzen unter Entwickelung gelben Natriumlichtes.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung anderer Salze der Stickwasserstoffsäure (S. 189) bereitet man das Natriumnitrid aus den Nitrosohydrazinen bezw. den aus diesen durch Wasserabspaltung spontan hervorgehenden Azimiden durch Einwirkung von Alkalimetallen in alkoholischer Lösung nach folgendem Schema (Curtius):

I. Benzoësäureester + Hydrazinhydrat = Benzoylhydrazin

$$C_6H_5CO_2R + N_2H_4, H_2O = C_6H_5.CO.NHNH_2 + ROH + H_2O.$$

II. Benzoylhydrazin + $NaNO_2$ + Eisessig = Benzoylazoimid

$$C_6H_5CO.NHNH_2 + NO_2H = C_6H_5CON_3 + 2H_2O.$$

III. Benzoylazoimid + Natrium + Alkohol = **Stickstoffnatrium** + Benzoësäureester

$$C_6H_5CON_3 + NaOC_2H_5 = N_3Na + C_6H_5COOC_2H_5.$$

Das Stickstoffnatrium krystallisirt aus der erkalteten Lösung oder wird durch Äther gefällt.

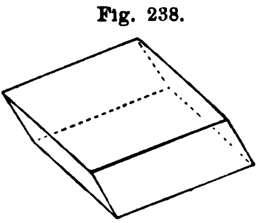
Natriumamid $NaNH_2$ gleicht dem Kaliumamid (S. 484).

Natriumnitrat (Chilisalpeter). $NaNO_3$ krystallisirt in würfelähnlichen Rhomboëdern (Figur 238) und hat daher auch den Namen kubischer oder Würfelsalpeter erhalten.

Natriumnitrat.

Von diesem Salze finden sich in etwa 1 Meter mächtigen Lagern, welche sich über viele Quadratmeilen erstrecken, in Südamerika, im Distrikt Tampa, an der Grenze von Chile und Peru ungeheure Quantitäten, deren Ausbeutung einen wichtigen Handelsartikel liefert. Das Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Von diesem Vorkommen rührt der Name Chilisalpeter her.

Fig. 238.



Würfelsalpeter.

Chilisalpeter ist das wichtigste stickstoffhaltige Düngemittel und dient aufserdem als Ausgangsmaterial für Darstellung der Salpetersäure (S. 157 und 183), des Ammoniumnitrats und Kaliumnitrats. Obwohl somit eines der wichtigsten Rohprodukte der Brisanztechnik, wird das Natriumnitrat selbst doch nicht für Sprengstoffe verwandt, da es sehr hygroskopisch ist.

Prüfung des Chilisalpeters.

Zur Prüfung des Chilisalpeters ist die Salpetersäure, sowie die Menge des neben Natrium etwa vorhandenen Kaliums zu bestimmen. Aufser Jodaten, welche in den Mutterlaugen bleiben (S. 307), enthält der Chilisalpeter ferner häufig die für Pflanzen giftige Überchlorsäure, zu deren Bestimmung man nach Selckmann 5 g mit 20 g Bleispänen schmilzt, mit alkalischem Wasser auflöst und die angesäuerte Lösung mit Silbernitrat fällt.

Natriumnitrit.

Das Natriumnitrit $NaNO_2$ wird aus Chilisalpeter in der Weise dargestellt, dafs man es mit metallischem Blei längere Zeit bei möglichst niedriger Temperatur im Schmelzflusse erhält:

$$NaNO_3 + Pb = NaNO_2 + PbO.$$

Es bildet schiefe, vierseitige Prismen, ist weniger zerfliefslich als das entsprechende Kaliumsalz und findet eine ausgedehnte Anwendung in der Industrie der Azofarbstoffe zum Diazotiren (vgl. S. 176).

Schwefelnatrium.

Natriummonosulfid Na_2S, Natriumsulfhydrat $NaSH$ und die Polysulfide des Natriums mit 2 bis 5 Atomen Schwefel gleichen in der Darstellung und den Eigenschaften den entsprechenden Kaliumverbindungen (S. 486).

Natriumsulfit.

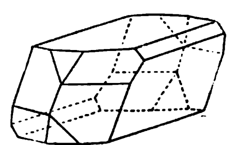
Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in konzentrirte Natronlauge oder Sodalösung bis zur annähernd neutralen Reaktion krystallisirt das sekundäre Natriumsulfit $Na_2SO_3 + 7H_2O$ in Form leicht löslicher Prismen, die gegen Lackmus alkalisch reagiren und sich an der Luft schnell zu Natriumsulfat oxydiren. Behandelt man dagegen Krystallsoda unter Zusatz von sehr wenig Wasser mit Schwefeldioxyd bis zur Sättigung, so geht das anfangs ausgeschiedene sekundäre Sulfit wieder in Lösung als primäres Sulfit oder Disulfit $NaHSO_3$. Die käufliche 40- bis 50 prozentige Lösung von Natriumdisulfit ist ein bequemes Ausgangsmaterial zur Darstellung des Schwefeldioxyds (S. 241); sie dient im Grofsen zur Reindarstellung von Aldehyden (Bittermandelöl), zum

Bleichen von Wolle und Seide sowie auch an Stelle von Antichlor (S. 253 und 273).

Natriumsulfat.

Natriumsulfat (schwefelsaures Natrium, Glaubersalz) $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ bildet grosse, durchsichtige, klare, monokline Krystalle, die 55,90 Proz. Krystallwasser enthalten (Figur 239). An der Luft verwittern die Krystalle und zerfallen zu einem weifsen Pulver, indem sie ihr Krystallwasser verlieren. Beim Erhitzen schmelzen sie sehr leicht in ihrem Krystallwasser, und verlieren bei fortgesetztem Erhitzen letzteres gänzlich; es bleibt wasserfreies Salz zurück. Das schwefelsaure Natrium besitzt einen kühlenden, bitterlich-salzigen Geschmack.

Fig. 239.



Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$.

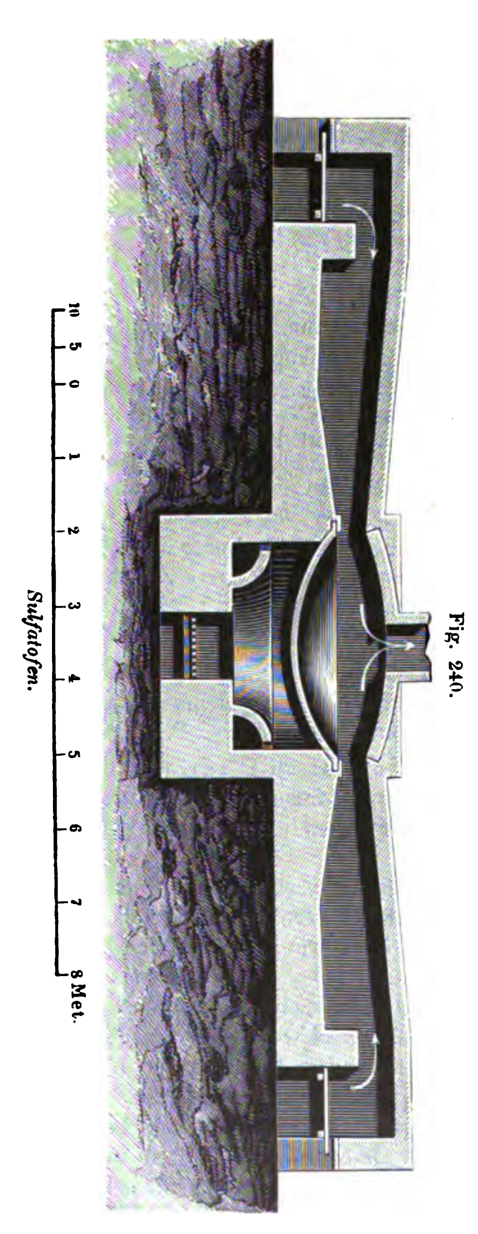


Fig. 240.

Sulfatofen.

Es wirkt abführend und wurde daher von **Glauber** als Arzneimittel empfohlen (*sal mirabile*). In Wasser ist es leicht löslich. Das Maximum seiner Löslichkeit liegt bei $+ 33^0$; von diesem Punkte an nimmt mit steigender Temperatur die Löslichkeit wieder ab. Krystallisirt das Salz aus seiner Lösung bei einer unter $+ 20^0$ liegenden Temperatur, so krystallisirt es mit 10 Mol. Krystallwasser. Krystallisirt es aber bei höheren Temperaturen, so scheidet es sich wasserfrei ab (*Natrium sulfuricum siccum*, Thenardit). Wird eine bei $+ 33^0$ gesättigte Lösung

bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ebenfalls wasserfreies Salz als feines Krystallpulver ab.

Das schwefelsaure Natrium ist ein Bestandteil vieler Mineralwässer und Salzsolen, sowie sich auch geringe Mengen desselben im Meerwasser und mehreren tierischen Flüssigkeiten, namentlich im Blute finden. Ganze Gebirgsmassen bildend, findet es sich mit Gips, Kochsalz und Bittersalz in Spanien im Ebrothale bei Madrid, und im Kaukasus. In der Karabugasbai gelangt es aus dem sulfatreichen Wasser des Kaspischen Meeres zur Krystallisation. Die technische Gewinnung gründet sich auf den Umsatz des Magnesiumsulfats mit Chlornatrium (Glaubersalz aus Stassfurter Salzen) oder auf den Umsatz des Kochsalzes mit Schwefelsäure bei hoher Temperatur (S. 280); zu letzterer Operation bedient man sich des in Figur 240 abgebildeten Sulfatofens.

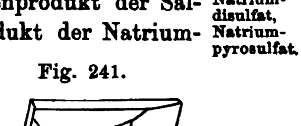
Der Sulfatofen liefert die Hauptmengen des namentlich in der Glasindustrie in grofsen Mengen gebrauchten Natriumsulfats. Die Glaubersalzdarstellung aus Stassfurter Salzen beschränkt sich auf den Winter und liefert, da sie vom Frost abhängig ist, wechselnde Mengen des krystallisirten Salzes, im Durchschnitt etwa 8000 t jährlich.

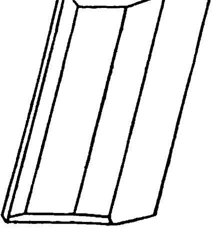
Wasserfreies schwefelsaures Natrium mit schwefelsaurem Kalium zu gleichen Molekülen zusammengeschmolzen, giebt eine glasige, amorphe Masse, die, in siedend heifsem Wasser gelöst, beim Erkalten unter lebhafter Lichtentwickelung ein krystallisirtes Doppelsalz absetzt.

Natrium-disulfat, Natrium-pyrosulfat.

Das **Natriumdisulfat** $NaHSO_4$ ist ein Nebenprodukt der Salpetersäuredarstellung (S. 183) und ein Zwischenprodukt der Natriumsulfatdarstellung. Es krystallisirt in langen, vierseitigen Säulen mit schiefer Endfläche, welche ein Molekül Wasser enthalten, schmeckt und reagirt sehr sauer und dient als Ersatz für Weinstein, z. B. in der Färberei. Beim vorsichtigen Erhitzen im Vakuum auf etwa 300° geht es unter Wasserverlust in **Natriumpyrosulfat** $Na_2S_2O_7$ über, welches bei höherer Temperatur Schwefeltrioxyd abgiebt.

Fig. 241.





Natriumthiosulfat.

Natrium-thiosulfat.

Das **Natriumthiosulfat** $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, welches früher auch, ehe die Konstitution der Thioschwefelsäure (S. 240 und 253) bekannt war, als Natriumhyposulfit oder unterschwefligsaures Natrium bezeichnet wurde, ist ein Nebenprodukt der Leblanc-Sodaindustrie und kommt unter dem Namen **Antichlor** oder **Fixirsalz** für die Zwecke der Bleicherei und der Photographie in den Handel (S. 253). Es bildet grofse, wasserhelle, schiefe Säulen, kühlend, hinterher bitter schmeckend und luftbeständig (Fig. 241). Vorsichtig erhitzt, schmilzt das Salz und verliert sein Krystallwasser; stärker erhitzt, zersetzt es sich in Schwefelnatrium und schwefelsaures Natrium.

Chlornatrium, Vorkommen.

Das Chlornatrium NaCl (Kochsalz) findet sich auf der Erde in grofser Menge, und zwar in mächtigen Lagern, meist gemengt mit Gyps und anderen Mineralien, in fester Form als Steinsalz; ferner in Auflösung in den sogenannten Salzsolen, natürlichen Quellen, welche gröfsere Mengen Kochsalz aufgelöst enthalten, mit dem sie sich, in der Tiefe über Steinsalzlager fliefsend, sättigten; in vielen Mineralquellen und endlich in nicht unbeträchtlicher Menge im Meerwasser, welches seinen salzigen Geschmack zum grofsen Teile diesem Bestandteile verdankt. Die Menge des Kochsalzes beträgt 3,4 bis 3,7 Prozent des Meerwassers. Die Brackwässer (Ostsee, Schwarzes Meer) sind viel salzärmer. Auch in der organischen Natur ist das Kochsalz verbreitet, es ist ein Bestandteil der Asche der Pflanzen, und findet sich in allen Flüssigkeiten des Tierkörpers, namentlich im Blute und Harne.

Gewinnung: Bergmännisch. Salinenbetrieb.

Das Kochsalz wird im Grofsen gewonnen:

a) bergmännisch als Steinsalz,

b) durch Abdampfen seiner natürlichen Solen zur Krystallisation. Gewöhnlich sind diese Solen nicht reich genug an Kochsalz, um durch ihren Gehalt den zum Verdampfen nötigen Aufwand an Brennmaterial zu decken. Um letzteren zu vermindern, werden solche Solen zum Teil ohne Anwendung der Wärme durch Einwirkung der Luft und der Winde verdampft, indem man sie durch Pumpwerke auf die Höhe von eigentümlich konstruirten Gebäuden leitet, die, nur aus Fachwerk bestehend und der herrschenden Windrichtung ausgesetzt, mit dürrem Reisig, sogenannten Dornenwänden, gefüllt sind, durch welche die Sole heruntertropft, wobei sie durch die dabei stattfindende feine Verteilung sehr rasch verdunstet, und einen nicht unbeträchtlichen Teil ihrer schwer löslichen fremden Salze an den Dornen absetzt. Diese Operation wird das Gradiren der Sole genannt und derartige Gebäude heifsen Gradirhäuser.

Gradirhäuser.

Aus dem Meerwasser.

c) Aus dem Meerwasser, indem man dieses in den sogenannten Salzgärten, sehr ausgedehnten, aber seichten Behältern, durch Sonnenwärme zur Krystallisation verdunsten läfst, eine Methode, deren man sich mit Vorteil in heifsen Gegenden bedient; oder indem man das Seewasser gefrieren läfst und die flüssig gebliebene konzentrirte Salzlauge auf dem Feuer eindampft. Das letztere Verfahren findet an den Ufern des Weifsen Meeres Anwendung.

Eigenschaften.

Chlornatrium krystallisirt in Würfeln, die, zuweilen zu hohlen Pyramiden vereinigt, treppenartig an einander gelagert sind; bei Gegenwart gewisser organischer Materien auch in Oktaëdern. Es ist farblos, durchscheinend bis durchsichtig, und besitzt einen rein salzigen Geschmack.

Werden die Krystalle des Chlornatriums erhitzt, so verknistern sie, d. h. sie zerspringen, indem das in den Hohlräumen eingeschlossene Wasser, dampfförmig werdend, die Krystalle aus einander sprengt. In der Glühhitze schmilzt das Chlornatrium, in noch höheren Temperaturen verflüchtigt es sich.

Das Kochsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich. 100 g kaltes Wasser lösen 36 g Chlornatrium auf. In warmem Wasser ist es nur wenig löslicher. Durch Schwefelsäure wird das Kochsalz in Chlor-

wasserstoffsäure und Natriumsulfat umgesetzt, eine Umsetzung, auf der die Darstellung der Chlorwasserstoffsäure beruht, und die als Ausgangspunkt bei der Fabrikation der Leblancsoda dient.

Natriumsubchlorid.

Aufser dem gewöhnlichen Salz bildet das Natrium mit dem Chlor noch eine andere Verbindung von intensiv blauer Farbe, welche sich bei der Einwirkung von Natriummetall auf Chlornatrium bei hoher Temperatur bildet und vielleicht auch in dem blauen Steinsalz und in den durch Einwirkung von Kathodenstrahlen oder ähnlichen elektrischen Vorgängen auf Kochsalz entstehenden blauen Massen enthalten ist. Dieses Natriumsubchlorid besitzt vermutlich die Zusammensetzung Na_2Cl; es löst sich in Wasser unter starker Wasserstoffentwickelung zu einer farblosen Flüssigkeit, welche neben Chlornatrium Natriumhydroxyd enthält. Elster und Geitel haben ein blaues Steinsalz in Händen gehabt, dessen wässerige Lösung ebenfalls alkalisch reagirte.

Natriumhypochlorit.

Eine Lösung von Natriumhypochlorit $NaClO$ ist als Eau de Labarraque im Handel und hat das früher gebräuchliche Eau de Javelle (Kaliumhypochlorit) völlig verdrängt. Die gelblichgrüne Flüssigkeit enthält stets neben Hypochlorit viel Chlornatrium und wird durch Elektrolyse einer kalten Kochsalzlösung oder durch Einleiten von Chlorgas in Natronlauge oder Sodalösung dargestellt. Man verwendet sie als Oxydationsmittel, Bleichmittel, Desinfektionsmittel (S. 286).

Phosphornatrium.

Natriumphosphat.

Hugot hat auf Umwegen ein Phosphornatrium NaP_3 dargestellt. Von den Phosphaten des Natriums ist das Metaphosphat $NaPO_3$ in einer wasserfreien, amorphen, zerfliefslichen und in einer schwerer löslichen, mit $1^1/_2$ Molekülen Wasser krystallisirenden Form bekannt. Das Pyrophosphat $Na_2P_2O_7$ krystallisirt mit 10 Molekülen Wasser in farblosen, nicht verwitternden Krystallen. Von den verschiedenen Natriumsalzen der dreibasischen Phosphorsäure ist das Dinatriumphosphat $HNa_2PO_4 + 12H_2O = 355{,}63$ wichtig, welches, da die andern Salze sehr unbeständig sind, schlechtweg als Natriumphosphat (*Natrium phosphoricum*, *Sal mirabile perlatum*, phosphorsaures Natrium) bezeichnet wird; es bildet grofse, klare, leicht verwitternde monokline Säulen von schwach brotartigem Geschmack, schmilzt bei 38° in seinem Krystallwasser und löst sich in kaltem Wasser im Verhältnis 3 : 100, in heifsem Wasser 96 : 100. Die Lösung reagirt neutral auf Phenolphtaleïn, alkalisch auf Lackmus. Seine 12 Moleküle Krystallwasser, dem Gewichte nach 60,34 Prozent des Salzes, gehen schon beim Erwärmen bis auf 100° fort. Läfst man das Salz bei + 31° krystallisiren, so enthält es dann nur 7 Moleküle Wasser. Es findet sich häufig in tierischen Flüssigkeiten.

Das tertiäre Natriumphosphat $Na_3PO_4 + 12H_2O$ reagirt äufserst stark alkalisch; es dient zur Fällung und Reindarstellung des Hydroxylamins (S. 207 und 502).

Natriumammoniumphosphat.

Natriumammoniumphosphat NH_4NaHPO_4 krystallisirt aus einem Gemische der Lösungen von gewöhnlichem Natriumphosphat und Salmiak mit 4 Molekülen Krystallwasser in wohl ausgebildeten,

glänzenden monoklinen Krystallen. Beim Erwärmen verliert es sein sämtliches Krystallwasser, dann sein Ammoniak und Wasser, so dafs metaphosphorsaures Natrium zurückbleibt.

Phosphorsalz.

Es wird in der analytischen Chemie unter dem Namen **Phosphorsalz** zu Lötrohrversuchen angewendet. Das Phosphorsalz ist zuerst beim Abdampfen gegorener tierischer Flüssigkeiten erhalten worden; die Chemiker des Mittelalters bezeichneten es daher als *Sal microcosmicum*. Es ist auch in den Guanolagern aufgefunden und führt als Mineral den Namen Stercorit.

Arsennatrium.

Schmilzt man metallisches Arsen mit Zink zusammen, zersetzt die Verbindung durch verdünnte Schwefelsäure und leitet das getrocknete Gas über metallisches Natrium, so reagirt der Arsenwasserstoff mit dem Alkalimetall, während Wasserstoff entweicht:

$$2\,AsH_3 + 6\,Na = 2\,AsNa_3 + 3\,H_2.$$

Das so erhaltene **Arsennatrium** dient zur Gewinnung von ganz reinem Arsenwasserstoffgas (S. 361).

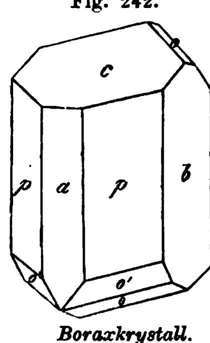
Pyroantimonsaures Natrium.

Das **Natriumpyroantimoniat** $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6\,H_2O$ löst sich erst in 350 Teilen Wasser und fällt daher beim Versetzen einer neutralen oder alkalischen Natriumsalzlösung mit Kaliumpyroantimoniat als körniger Niederschlag aus.

Schlippe'sches Salz.

Sulfantimonsaures Natrium (Antimonsulfid-Schwefelnatrium, Schlippe'sches Salz) $Na_3SbS_4 + 9\,H_2O$ erhält man, indem man Grauspiefsglanzerz mit Natronlauge und Schwefel kocht; aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz aus. Es bildet blafsgelbe, regelmäfsige Tetraëder von bitterlich alkalischem Geschmack. Die Krystalle sind in Wasser löslich und aus der Lösung fällen Säuren Antimonsulfid als schön orangeroten Niederschlag (vergl. Darstellung des Goldschwefels S. 372).

Fig. 242.



Boraxkrystall.

Borax.

Tetraborsaures Natrium (Borax) $Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$ bildet farblose, durchsichtige, an der Luft oberflächlich verwitternde monokline Krystalle (Fig. 242), die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und sich dabei schwammartig unter bedeutender Volumzunahme aufblähen. In noch höherer Temperatur schmelzen sie zu einem klaren Glase. Der Borax schmeckt schwach alkalisch und löst sich in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf. Läfst man dieses Salz aus seinen Auflösungen bei einer Temperatur zwischen + 60 bis 80° krystallisiren, so scheiden sich oktaëdrische Krystalle aus, welche nur 5 Moleküle Krystallwasser enthalten (**oktaëdrischer Borax**).

Tinkal.

Der Borax ist in einigen Seen Chinas, Tibets und anderer asiatischer Länder in Auflösung enthalten, wird daraus durch Verdunsten des Wassers im rohen Zustande gewonnen und unter dem Namen **Tinkal** in den

Handel gebracht. Gröfsere Quantitäten des Salzes werden aber aus Fumarolenborsäure (S. 378) oder aus den z. B. in Stafsfurt, im Kaukasus, in Italien vorkommenden Bormineralien (S. 375) dargestellt.

Anwendungen.

Man gebraucht Borax zum Löten der Metalle, als Flufsmittel bei der Reduktion von Metalloxyden und in der analytischen Chemie zur Darstellung von sogenannten Glasperlen. Das durch Erhitzen von Borax erhaltene Glas besitzt nämlich die Eigenschaft, viele Metalloxyde in der Rotglut mit bestimmter Färbung aufzulösen, was man zur Erkennung kleiner Mengen von Metalloxyden benutzt. Seine Anwendung zum Löten beruht nicht etwa darauf, dafs er selbst als Bindemittel, d. h. als Lot, zwischen den zu lötenden Metallen wirkte, sondern er wird dem Lote zugesetzt, um die zu lötenden Metallstücke bei seinem Schmelzen zu reinigen, d. h. von Oxydüberzügen, welche er auflöst, zu befreien und sie andererseits durch die firnisartige Decke, welche er bildet, vor der Einwirkung der Luft zu schützen. Die Vereinigung metallischer Flächen beim Löten erfolgt nämlich nur dann, wenn sie vollkommen rein sind. Der Borax wird vorzüglich zum Löten des Goldes und Silbers angewendet. Zu diesem Zwecke zieht man den oktaëdrischen Borax vor. Endlich wird der Borax, gemengt mit schwefelsaurem Magnesium, als Flammenschutzmittel leicht feuerfangender Gewebe, die mit der Auflösung der gemengten Salze (4 Teile Borax, 3 Teile Bittersalz) getränkt werden, angewendet.

Kohlenstoffnatrium.

Ein Natriumcarbid C_2Na_2 bildet sich nach Matignon beim Erhitzen von Acetylennatrium C_2HNa auf 210 bis 220°:

$$2\,C_2HNa = C_2Na_2 + C_2H_2;$$

Acetylennatrium.

das Acetylennatrium C_2HNa erhält man aus Natriummetall im Acetylengasstrome bei 190°.

Soda.

Von den Karbonaten des Natriums sind drei verschiedene Salze von erheblicher Wichtigkeit: das normale Natriumkarbonat Na_2CO_3, das Natriumdikarbonat $HNaCO_3$ und das wegen seines reichlichen Vorkommens in der Natur mineralogisch interessante Natriumsesquikarbonat

$Na_4H_2(CO_3)_3 + 3\,H_2O$.

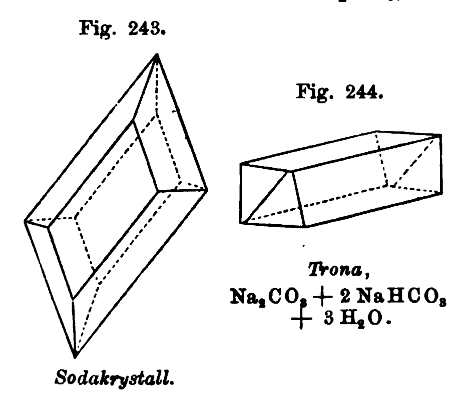


Fig. 243. Sodakrystall.

Fig. 244. *Trona*, $Na_2CO_3 + 2\,NaHCO_3 + 3\,H_2O$.

Natriumkarbonat $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$, Soda, bildet grofse, farblose, monokline Krystalle, welche 62,92 Prozent Krystallwasser enthalten. An der Luft verwittern die Krystalle sehr schnell, indem sie dabei undurchsichtig werden, und unter Wasserverlust zu einem weifsen Pulver zerfallen. Erwärmt, schmilzt das Salz anfänglich in seinem Krystallwasser, und wird dann zu wasserfreiem Salze, indem alles Wasser dampfförmig fortgeht (calcinirte Soda). In Wasser ist es leicht löslich; bei einer Temperatur von + 36° tritt das Maximum von Löslichkeit ein. Aus warmer Lösung krystallisirt ein anderes Salz mit

7 Molekülen Krystallwasser. Bis zur Rotglut erhitzt, schmilzt die wasserfreie Soda zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Die Krystallsoda löst sich in kaltem Wasser im Verhältnis 21 : 100, in heifsem 420 : 100; die Lösung schmeckt und reagirt stark alkalisch.

Bei der Bestimmung des specifischen Gewichts der Sodalösungen wird noch sehr vielfach die empirische Baumé-Spindel angewendet.

1. Specifische Gewichte von Lösungen von kohlensaurem Natrium bei 15°.

Specifisches Gewicht	Grade Baumé	Gewichts-Prozente		1 cbm enthält kg	
		Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + 10$ aq.	Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + 10$ aq.
1,014	2	1,33	3,587	13,5	36,4
1,029	4	2,76	7,444	28,4	76,6
1,045	6	4,29	11,570	44,8	120,9
1,060	8	5,71	15,400	60,5	163,2
1,075	10	7,12	19,203	76,5	206,4
1,091	12	8,62	23,248	94,0	253,6
1,108	14	10,19	27,482	112,9	304,5
1,125	16	11,81	31,851	132,9	358,3
1,142	18	13,16	35,493	150,3	405,3

Natrium-dikarbonat.

Das Natriumdikarbonat $HNaCO_3$ bildet kleine, farblose, in kaltem Wasser ziemlich schwer (1 : 10) lösliche Krystalle. Die Lösung reagirt auf Lackmus schwach alkalisch, auf Phenolphtaleïn nahezu vollkommen neutral, wird aber beim Stehen unter Abgabe von Kohlendioxyd stark alkalisch. Kocht man das Dikarbonat mit Wasser, so geht es unter Kohlensäureentwickelung leicht in Lösung; die nunmehr stark alkalische Flüssigkeit enthält schliefslich nur noch gewöhnliches Natriumkarbonat; beim raschen Eindampfen scheidet sich aber mitunter Natriumsesquikarbonat $Na_2CO_3 + 2HNaCO_3 + 3H_2O$ als Zwischenprodukt aus. Dieses Salz stellt grofse, an der Luft nicht verwitternde, gewöhnlich sehr harte monokline Krystalle dar, welche unter den Namen Trona oder Urao in den Natronseen Ägyptens und Mexikos natürlich vorkommen. Die natürliche Trona (der Name ist aus „Natron“ durch Umstellung der Silben gebildet) ist aber meist sehr unrein und undeutlich krystallisirt, sie enthält aufser Natriumsesquikarbonat Natriumsulfat und Chlornatrium in wechselnden Mengen.

Trona.

Geschichte der Sodafabrikation.

Im Altertume war der Alkalibedarf namentlich zu Reinigungszwecken (Seifenfabrikation) bereits ein sehr erheblicher; man unterschied die Soda oder Trona als mineralisches Alkali von den aus Pflanzenaschen gewonnenen Kalipräparaten. Das Industrieland Ägypten versah das römische Reich mit beiden Sorten Alkali, sowohl im milden als auch im ätzenden Zustande (als Karbonate und als Alkalihydroxyde). Später ging die im Altertume so blühende Industrie von Memphis zurück, die Trona Ägyptens und

Armeniens wurde nur noch für das lokale Bedürfnis ausgebeutet und Europa gewann seine Soda aus der Asche von Strandpflanzen, bis sich gelegentlich der französischen Revolution, als alle Pottasche zum Zwecke der Pulverfabrikation auf Salpeter verarbeitet werden mufste, in dem von dem Aufsenverkehr völlig abgeschlossenen Frankreich, dem Lande der schwunghaftesten Seifenindustrie, der Mangel eines Verfahrens zur Umwandlung von Kochsalz in Soda immer empfindlicher fühlbar machte. Das wichtigste der damals von französischen Chemikern ersonnenen und im Jahre 1794 von einer Regierungskommission geprüften Verfahren zur Gewinnung von Soda aus Kochsalz war dasjenige von Leblanc. Es beruht auf der Reduktion von Natriumsulfat durch Kohle bei Gegenwart von Calciumkarbonat:

Leblancprozefs.

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO,$$
$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

Nach der Wiedereröffnung der Landesgrenzen konnte dieses Verfahren die Konkurrenz mit der spanischen Tang-Aschensoda nicht aushalten; die erste Leblancsodafabrik kam nicht ins Blühen und der Erfinder endete im Armenspital durch eigene Hand. 1814 begann man bei einem Preise von etwa 1,20 Mark für 1 kg Krystallsoda in England nach Leblanc Natriumkarbonat herzustellen und jetzt wird in Grofsbritannien jährlich etwa eine halbe Million Tonnen Kochsalz auf Leblancsoda verarbeitet.

Für die übrigen Industrieländer, welche weniger zähe am Althergebrachten hängen, hat das Leblancverfahren fast nur noch historisches Interesse. Der Sulfatofen (S. 508) hat uns lange Zeit billige Salzsäure als Nebenprodukt geliefert, welche man namentlich für Chlorkalk brauchte, und mit dem Sinken der Sodapreise schien eine Zeit lang die Salzsäure zum Hauptprodukt des Leblancverfahrens zu werden, die Soda aber zu einem Nebenprodukt, welches man nur in dem Mafse darstellte, als sich das Sulfat nicht direkt (z. B. für Glasfabrikation) verwerten liefs. Aber jetzt haben sich die Verhältnisse wieder ganz wesentlich geändert; Chlorgas für Chlorkalk wird in grofsen Massen bei der Elektrolyse von Chloriden in wässeriger Lösung (Chlorkalium, Chlorzink) oder im Schmelzflusse (Chlornatrium) gewonnen und der sonstige Bedarf an Salzsäure kann leicht aus dem bis jetzt fast wertlosen Chlormagnesium der Kaliindustrie gedeckt werden. Eine immer steigende Wichtigkeit hat aber bei sinkenden Sodapreisen die Verarbeitung der schwefelhaltigen Rückstände des Leblancverfahrens erlangt, die zum kleineren Teile auf Calciumsulfit und auf Thiosulfate (S. 253, 509), zum gröfseren auf freien Schwefel oder auch auf Schwefelsäure verarbeitet werden.

Die Ursache des starken Sinkens der Sodapreise in den letzten Jahrzehnten war die Einführung des Ammoniaksodaverfahrens, welches auf der unter Druck erfolgenden Umsetzung des Chlornatriums mit Ammoniumdikarbonat beruht:

Ammoniaksodaprozefs.

$$NaCl + HNH_4CO_3 = HNaCO_3 + NH_4Cl;$$

so erhält man Natriumdikarbonat, welches beim Calciniren in gewöhnliches Natriumkarbonat übergeht. Dieses Verfahren ist in seinen Grundzügen schon im Jahre 1838 vorgeschlagen worden, aber erst in den 60er Jahren von Solvay mit Erfolg praktisch durchgeführt. Gegenwärtig wird in Deutschland die Hauptmenge der Soda nach dem Solvayverfahren gewonnen; ob die neuerdings in Angriff genommene Darstellung elektrolytischer Soda mit dem Ammoniakverfahren wird konkurriren können, bleibt abzuwarten. Das Ammoniakverfahren erinnert insofern an die Schwefelsäurefabrikation, als in beiden Fällen teure Materialien (Ammoniak bezw. Salpetersäure) verwendet werden, um sehr wohlfeile Produkte (Soda bezw. Salpetersäure) darzustellen. Das Ammoniak mufs natürlich aus den Laugen des Solvayprozesses wieder-

gewonnen werden, was mit Hülfe von Ätzkalk geschieht. In gut geleiteten Fabriken gehen trotz der Flüchtigkeit des Ammoniaks kaum 5 kg Ammoniak bei der Darstellung von je 1000 kg Soda verloren.

Kleinere Mengen von Soda werden als Nebenprodukt bei der Darstellung der Thonerde aus Kryolith gewonnen; auch die Verarbeitung der natürlichen Trona ist in Nordamerika wieder in grofsem Mafsstabe in Angriff genommen worden.

Verwendung der Karbonate des Natriums.

Praktische Verwendung findet das Natriumkarbonat zu häuslichen Reinigungszwecken, sowie zu einer grofsen Zahl technischer Operationen, während das Natriumdikarbonat als ungemein mildes, nicht gerade unangenehm schmeckendes Alkali besonders zu medicinischen oder hygienischen Zwecken (Bullrich's Salz), sowie für Nahrungsmittel und Genufsmittel Verwendung findet (Brausepulver, Backpulver); es ist ein Bestandteil vieler Mineralwässer und namentlich die „alkalischen Säuerlinge" verdanken ihre Wirkungen wesentlich dem Natriumdikarbonat.

Cyannatrium.

Das Cyannatrium NaCN ist ein Bestandteil des technischen Cyankaliums (S. 491); reines Cyannatrium ist wegen seiner grofsen Leichtlöslichkeit nicht ganz leicht technisch darzustellen. Sein Löslichkeitsmaximum liegt bei 33°; aus den bei dieser Temperatur gesättigten Lösungen scheidet es sich beim Erhitzen wasserfrei ab, beim Abkühlen dagegen mit 1 bis 2 Molekülen Krystallwasser.

Natriumsilikat.

Natriumsilikat ist ein Bestandteil vieler Mineralien und des Glases. Die wässerige Auflösung des durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natrium mit Kieselsäure erhaltenen kieselsauren Natriums führt den Namen Natronwasserglas; es wird wie das Kaliwasserglas angewendet (S. 492).

Natronwasserglas.

Lithium, Li.

Atomgewicht, Li = 6,97. Molekulargewicht (aus der Schmelzpunktserniedrigung berechnet) Li = 6,97. Specifisches Gewicht 0,59. Schmelzpunkt 186°. In den meisten Salzen einwertig.

Vorkommen.

Die Lithiumsalze finden sich in der Natur sehr verbreitet, aber in geringen Mengen. Als Silikat findet sich das Lithium im Petalit, Triphan, Lepidolith, Spodumen und Turmalin, als Phosphat im Triphylin und Amblygonit. Aufserdem ist Lithium in zahlreichen Mineralwässern, in auffallend reichlicher Menge in einer englischen Mineralquelle bei Redrouth in Cornwall, welche innerhalb 24 Stunden 400 kg Chlorlithium liefern soll, im Meerwasser, in der Asche von Seetangen, im Orthoklas und Quarz des Odenwälder Granits, in den Dolomiten des Frankenjura, in den Muschelkalken der Würzburger Gegenden, in Meteoriten, in vielen Pflanzenaschen, so namentlich in der Tabaksasche, aber auch in der Asche von Milch und Blut in geringer Menge gefunden.

Darstellung.

Man erhält das Metall aus dem Chlorlithium durch Zersetzung dieser Verbindung im geschmolzenen Zustande mittels eines galvanischen Stromes.

Reines Chlorlithium wird in einem dickwandigen Porzellantiegel über einem kräftigen Gasbrenner geschmolzen, und es werden dann die Pole

einer aus vier bis sechs Elementen bestehenden Bunsen'schen Batterie in das geschmolzene Chlorid eingesenkt. Das eine Polende besteht aus einer Kohlenspitze, das andere aus einem stricknadeldicken Eisendrahte. Der Strom geht von der Kohlenspitze durch das geschmolzene Chlorid in den Eisendraht. Schon nach wenigen Sekunden bildet sich an letzterem ein silberweifser Regulus, der nach etwa drei Minuten bereits die Gröfse einer kleinen Erbse erreicht hat. Mittels eines kleinen eisernen Spatels wird der Regulus samt dem darin stehenden Poldrahte herausgehoben, der Poldraht aus dem noch flüssigen Regulus entfernt, und letzterer unter Steinöl von dem Spatel mittels eines Messers oder dergleichen abgelöst.

Eigenschaften.

Das Lithium ist ein silberweifses Metall von vollkommenem Metallglanze, läuft aber auf frischen Schnittflächen an der Luft etwas gelblich an. Es ist zähe, läfst sich zu Draht ausziehen, läfst sich schweifsen, ist viel härter wie Kalium und Natrium, aber weicher als Blei. Bei 186° schmilzt es (Kahlbaum), ist aber in der Rotglühhitze nicht flüchtig. Es läfst sich also nicht destilliren. Das Lithium ist das leichteste aller bekannten Metalle, indem es wenig mehr als halb so schwer wie Wasser ist. Es ist im allgemeinen weniger leicht oxydirbar wie Kalium und Natrium. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, mit weifsem, intensivem Lichte, aber erst, wenn es bis über 180° erhitzt wird. Das Wasser zersetzt es, so wie Natrium, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas, ohne sich zu entzünden und ohne zu schmelzen. In Chlorgas, Brom- und Joddampf, in Stickgas (vergl. S. 146 und 216) sowie in Sauerstoffgas verbrennt es mit glänzendem Lichte.

Lithiumoxyd.

Im Gegensatz zu den übrigen Alkalimetallen liefert das Lithium ein unschmelzbares, steinartiges, weifses Oxyd Li_2O, welches nur langsam ohne Sauerstoffentwickelung in Wasser löslich ist; man erhält es durch längeres Glühen von Lithiumkarbonat im Wasserstoffstrome.

Lithiumhydrür.

Auch die Wasserstoffverbindung des Lithiums ist nach Guntz in ihrer Zusammensetzung von denjenigen der übrigen Alkalimetalle abweichend; er erhielt eine Verbindung LiH, die interessant ist als derjenige Körper, welcher von allen bekannten Substanzen bei der Zersetzung durch Wasser die gröfste Wasserstoffmenge in Freiheit setzt, denn nach der Gleichung:

$$LiH + H_2O = LiOH + H_2$$

bilden sich aus 1 kg Lithiumhydrür 250 g oder rund 2,8 cbm Wasserstoff, die also im Luftballon gegen 3 kg zu tragen imstande sein würden. — Lithiumhydroxyd $LiOH$ ist weniger hygroskopisch als Natriumhydroxyd.

Lithiumhydroxyd.

Lithiumnitrid und -nitrat.

Das Lithium zeichnet sich durch eine besonders starke Affinität zum Stickstoff aus, wovon wir bei der Darstellung des Argons (S. 217) Nutzen gezogen haben; erhitztes Lithium verbrennt im Stickgase mit Lebhaftigkeit (S. 146), und auch in der Kälte verwandelt sich das Metall allmählich vollständig in das Nitrid Li_3N. Das Lithiumnitrat $LiNO_3$ ist noch viel zerfliefslicher als das Natriumnitrat und kann mit drei Molekülen Krystallwasser in langen Prismen erhalten werden. Das Lithiumsulfat $Li_2SO_4 + H_2O$ bildet glänzende, rhombische Säulen, die in heifsem Wasser etwas schwerer löslich sind (29 : 100), als in eiskaltem (35 : 100).

Chlorlithium.

Chlorlithium $LiCl$ krystallisirt in Würfeln, ist leicht schmelzbar, schmeckt salzig wie Kochsalz und zerfliefst an der Luft. In offenen Gefäfsen

erhitzt, verliert es etwas Salzsäure und verflüchtigt sich in der Weifsglühhitze. Es verbindet sich mit Weingeist und mit vielen anderen organischen Substanzen zu krystallisirenden Produkten und absorbirt bereits in der Kälte mit grofser Lebhaftigkeit Ammoniakgas; das sind Eigenschaften, welche aufserordentlich an Chlorcalcium erinnern. Das Lithiumsubchlorid Li_2Cl ist nach Guntz eine graue, sehr harte Masse. Lithiumfluorid LiF ist unlöslich in Wasser, wie Fluorcalcium.

Lithiumphosphat.

Das Verhalten der Lithiumsalze gegen Phosphate ist sehr charakteristisch, indem es von demjenigen der übrigen Alkalien vollkommen abweicht. Ähnlich den Schwermetallen bildet das Lithium nämlich mit der Phosphorsäure ein sehr schwer lösliches, äufserst beständiges, normales Phosphat $Li_3PO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Dieses normale Phosphat bildet sich unter Freiwerden von Schwefelsäure, wenn man Lithiumsulfat mit Dinatriumphosphat versetzt. Das so überaus charakteristische Salz bildet ein weifses, schweres, körniges Krystallpulver, welches bei 100° sein Krystallwasser vollständig verliert, und bedarf zur Lösung 2540 Teile reinen und 3920 Teile ammoniakhaltigen Wassers.

Lithiumkarbonat.

Auch das Lithiumkarbonat Li_2CO_3 ist durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet; in heifsem Wasser (100 g) lösen sich nur 0,8 g, in kaltem etwas mehr (1,5 g), sehr viel mehr in kohlensaurem Wasser (5,3 g). Diese Löslichkeit des Dikarbonats und Schwerlöslichkeit des Karbonats ist ein sehr interessanter Beweis dafür, dafs das Lithium sich in seinen Eigenschaften stark den alkalischen Erden nähert.

Anwendung der Lithiumverbindungen.

Das Lithiumkarbonat ist technisch das wichtigste Lithiumsalz. Es findet medicinische Anwendung, weil man die Heilkraft vieler Mineralwässer gegen harnsaure Diathese ihrem Lithiumgehalte zuschreibt. Lithium bildet im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen mit Harnsäure ein lösliches Salz, und daher ist die Möglichkeit, durch Einverleibung grofser Massen von Lithiumsalzen die gichtischen Harnsäurekonkretionen in den Gelenken, Muskeln, sowie in der Niere oder in der Blase wieder als Lithiumsalz in Lösung zu bringen, in der That nicht ganz ausgeschlossen. Die Lithiumsalze haben eine so geringe physiologische Wirkung, dafs nach dieser Hinsicht erhebliche Bedenken einer solchen Verwendung nicht im Wege stehen.

Allgemeines über die Verbindungen der Alkalimetalle.

Physiologische Wirkung der Alkalisalze.

Aufer den Salzen des Lithiums sind auch diejenigen des Kaliums physiologisch nicht indifferent; in gröfseren Dosen wirken sie als Herzgifte. Die Salze des Natriums und Rubidiums sind dagegen ganz unschädlich; für die Einführung der Halogene Brom und Jod als Medikamente empfehlen sich besonders ihre Rubidiumverbindungen, während Bromnatrium und namentlich Jodnatrium etwas schwach zu wirken scheinen, was wohl mit ihrer geringen elektrolytischen Dissociation und dem niedrigeren Molekulargewicht zusammenhängen mag.

Erkennung, Scheidung, Bestimmung der Alkalimetalle.

Zur Erkennung der Alkalimetalle ist neben der spektralanalytischen Prüfung das Platinchlorid das wichtigste Reagens, welches mit dem Kalium, Rubidium, Cäsium schwerlösliche, regulär krystallisirende, mit dem Natrium ein nicht minder charakteristisches, in Prismen krystallisirendes, leichtlösliches Doppelsalz bildet. So kann das Natrium

leicht von dem Kalium und den kaliumähnlichen Metallen geschieden werden. Eine Methode zur quantitativen Scheidung des Kaliums vom Rubidium ist dagegen nicht bekannt; um diese beiden neben einander zu bestimmen, ist man auf indirekte Methoden angewiesen; man bedient sich am besten der Telephonanalyse (s. Schlufskapitel). Die Scheidung des Lithiums von den eigentlichen Alkalimetallen macht keine Schwierigkeiten, da das Lithium sehr stark abweichende Eigenschaften besitzt, die es den alkalischen Erden zugesellen: man kann eine Trennung auf die Löslichkeit des Chlorlithiums in Alkohol, sowie auf seine Fällbarkeit durch Natriumphosphat und durch Ammoniumkarbonat gründen.

Geschichtliches.

Im Altertume waren von den Alkalien nur Kali und Natron bekannt, die im Orient als Neter, Bor, Borith bezeichnet und nicht immer streng aus einander gehalten wurden; in Ägypten unterschied man jedoch von dem gewöhnlichen Alkali ein „rotes Alkali" (nach der violettroten Flammenfärbung, die dem Kalium zukommt?). In Rom wurden diese Alkalisorten, gleichgültig, ob sie weiche oder harte Seifen lieferten (Kali- und Natronseifen), als Nitrum bezeichnet; man bezog das Nitrum, soweit es ätzend war, in verschlossenen, durch Übergiefsen von Wachs gedichteten Kruken aus Steingut. 1756 legte Black den Unterschied zwischen milden und ätzenden Alkalien wissenschaftlich klar und 1758 lehrte Marggraf die genaue analytische Unterscheidung von Kali und Natron. 1817 entdeckte Arfvedson das Lithium im Petalit, 1861 fanden Bunsen und Kirchhoff Rubidium und Cäsium. Die Darstellung des metallischen Kaliums und Natriums aus den lange Zeit für einfache Stoffe gehaltenen Alkalien gelang Davy im Jahre 1807, die Isolirung des Lithiummetalles Davy und Brande 1820 durch den elektrischen Strom. Das Rubidium wurde von Bunsen bald nach der Entdeckung seiner Existenz auch im freien Zustande dargestellt, während das Cäsium, als das elektropositivste Metall, seiner Isolirung einen hartnäckigen Widerstand entgegensetzte, der erst 1881 von Setterberg überwunden wurde.

II. Gruppe.

Alkalierdmetalle.

Die Gruppe der Alkalierdmetalle wird von drei einander sehr ähnlichen Elementen, dem Baryum, Strontium und Calcium, gebildet. Diese Metalle sind luftbeständiger, härter und schwerer (specifisches Gewicht 1,6 bis 3,6) als die Alkalimetalle, zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam unter Bildung ziemlich schwerlöslicher Hydroxyde und sind, wie das Lithium, durch die Unlöslichkeit ihrer normalen Phosphate und Karbonate, durch die Löslichkeit ihrer Dikarbonate ausgezeichnet. Besonders charakteristisch ist ferner für die alkalischen Erden, dafs sie mit Schwefelsäure, Chromsäure, Borsäure, Flufssäure und Kieselfluorwasserstoffsäure unlösliche Verbindungen liefern. Wir beginnen die Besprechung dieser Gruppe mit dem Baryum, weil bei diesem Elemente die typischen Eigenschaften der Gruppe am stärksten ausgeprägt sind.

Baryum, Ba.

Synonyma: Plutonium; Metall des Schwerspats (Terra ponderosa); БАРІЙ *(bari, russ.).*

Atomgewicht Ba = 136,39. Molekulargewicht Ba = 136,39. Specifisches Gewicht 3,6. In seinen Salzen zweiwertig.

Vorkommen.

Die wesentlichsten Mineralien, in denen das Baryum vorkommt und aus denen die Barytverbindungen gewonnen werden, sind der Schwerspat und der Witherit. Mit Mangan verbunden findet es sich im Psilomelan, als Silikat im Harmotom. Pflanzen und Tiere nehmen Barytverbindungen nur ungern auf; Spuren davon hat man in Schalen von Seetieren und in Pflanzenaschen aufgefunden.

Darstellung.

Baryummetall bildet sich bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorbaryum; man stellt es aber viel bequemer durch Destillation von Baryumamalgam im Wasserstoffstrome dar, wobei das schwer schmelzbare, schwer flüchtige, gelbe Baryummetall im Rückstande verbleibt. Baryum bildet mit Platin eine gelbe, spröde Legirung; das Baryumamalgam erhält man, indem man in eine heifs gesättigte Chlorbaryumlösung bei 93° Natriumamalgam einträgt und das Produkt nach dem Abgiefsen der Salzlösung durch Kneten mit kaltem Wasser von Natrium befreit.

Baryum mit Sauerstoff und mit Wasserstoff.

Baryumoxyd.

Das Baryum bildet zwei verschiedene Verbindungen mit Sauerstoff, die wir bereits gelegentlich eines technischen Verfahrens zur Darstellung von Sauerstoff kennen gelernt haben (S. 92). Das Baryumoxyd BaO = 152,27 entsteht beim Glühen von Baryumnitrat und bei der Reduktion von Baryumkarbonat mit Kohle:

$$BaCO_3 + C = BaO + 2\,CO;$$

es bildet eine gesinterte Masse, welche sich mit Wasser unter heftiger Erhitzung sofort vereinigt und daher eines der wirksamsten Trockenmittel ist. Baryum läfst sich auch in Würfeln krystallisirt erhalten und zeigt dann das specifische Gewicht 5,7. Baryumsuperoxyd wird durch gelindes Glühen von Baryumoxyd oder von Baryumhydroxyd im Luftstrome dargestellt; es ist weifs und luftbeständig, dient zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd (S. 140) und bildet mit Wasser ein Hydrat $BaO_2 + 8\,H_2O$ oder $Ba(OH)_4 + 6\,H_2O$ (s. unten).

Baryumsuperoxyd.

Baryumhydroxyd.

Das Baryumhydroxyd oder Barythydrat $Ba(OH)_2$ = 170,15 wird durch Kochen von Schwefelbaryumlösung mit Kupferoxyd dargestellt:

$$BaS + CuO + H_2O = Ba(OH)_2 + CuS.$$

Baryumhydroxyd schmilzt in gelinder Glühhitze, aber verliert bei Luftabschlufs auch durch das heftigste Glühen kein Wasser. In kochendem Wasser ist es leicht löslich. Beim Erkalten der heifs filtrirten Lösung scheiden sich Blätter oder grofse prismatische Krystalle

$Ba(OH)_2 + 8H_2O$ ab. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser, und verwandeln sich in Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$. Das krystallisirte Barythydrat ist schon in drei Teilen siedenden Wassers, aber erst in 20 Teilen kalten Wassers löslich; aus konzentrirten Barytsalzlösungen krystallisirt es auf Zusatz von Ätzalkalien, aber nicht auf Zugabe von Ammoniak.

Barytwasser.

Die Auflösung des Baryumhydroxyds in Wasser führt den Namen Barytwasser. Sie reagirt und schmeckt alkalisch und überzieht sich an der Luft mit einem weifsen Häutchen von Baryumkarbonat, indem sie aus der Luft Kohlensäure anzieht. Auf diese Weise wird durch blofses Stehen an der Luft aus der Lösung allmählich alles Baryum niedergeschlagen.

Baryumsuperoxydhydrat.

Zur Darstellung des Baryumsuperoxydhydrats $Ba(OH)_4 + 6H_2O$ wird eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase mit 30 g gepulvertem Baryumoxyd beschickt, im Verbrennungsofen mäfsig erhitzt und ein rascher Strom mit konzentrirter Schwefelsäure getrockneten Sauerstoffs darüber geleitet. Das erkaltete und mit etwas Wasser zerriebene Superoxyd trägt man in 50 ccm auf 0° abgekühlte, verdünnte Salzsäure ein, filtrirt die noch schwach saure Lösung und läfst sie in 500 ccm auf 0° abgekühltes, kalt gesättigtes Barytwasser einfliefsen. Der abgeschiedene, aus flimmernden Krystallblättchen bestehende Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Eiswasser ausgewaschen und als Paste aufbewahrt.

Verbindungen des Baryums mit den übrigen Metalloiden.

Baryumnitrat.

Baryumnitrat $Ba(NO_3)_2$ erhält man durch Neutralisation von Schwefelbaryumlösung mit verdünnter Salpetersäure oder Umsatz von Chlorbaryum mit Chilisalpeter. Das Baryumnitrat bildet glänzende Oktaëder, die sich im dreifachen Gewichte heifsen und im zwölffachen Gewichte kalten Wassers auflösen. In Säuren und säurehaltigem Wasser ist es viel weniger löslich, in Salpetersäure beinahe ganz unlöslich. Aus der wässerigen Lösung wird es daher durch Zusatz von Salpetersäure als krystallinisches Pulver gefällt.

Schwefelbaryum.

Schwefelbaryum BaS erhält man durch Reduktion von Baryumsulfat mit Kohle als grauweifse, krystallinisch-körnige Masse, die mit Wasser in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfid zerfällt:

$$2BaS + 2H_2O = Ba(OH)_2 + Ba(SH)_2.$$

Es bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung des Ätzbaryts, des Baryumnitrats und des Chlorbaryums.

Baryumsulfat, Schwerspat.

Baryumsulfat findet sich als Schwerspat in gewöhnlich sehr grofsen, wohl ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems (Fig. 245 bis 247 a. f. S.). Künstlich durch Fällung eines löslichen Baryumsalzes mit Schwefelsäure dargestellt, bildet es ein weifses, erdiges, sehr schweres, geschmack- und geruchloses Pulver, beinahe vollkommen unlöslich in Wasser und in Säuren.

Durch Glühen mit Kohle, Kohlenoxyd oder Wasserstoff wird es zu

Schwefelbaryum reduzirt, durch Glühen mit kohlensauren Alkalien geht es in kohlensaures Baryum über:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4;$$

weniger vollständig erfolgt diese Umsetzung durch Kochen mit den Lösungen kohlensaurer Alkalien.

Permanentweifs.

Baryumsulfat wird als weifse Farbe unter dem Namen Permanentweifs oder *„blanc fixe“* in der Papier- und Kartonfabrikation verwendet.

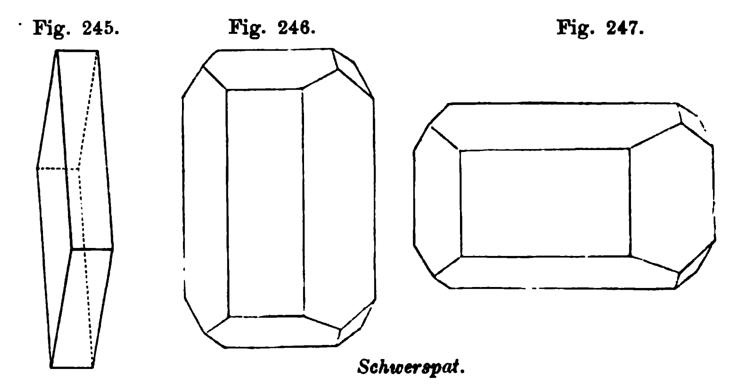


Fig. 245. Fig. 246. Fig. 247.

Schwerspat.

Baryumpersulfat.

Baryumpersulfat, $Ba(SO_4)_2 + 4H_2O$, aus Ammoniumpersulfat mit Barythydrat erhalten, ist sehr leicht in Wasser löslich; die Lösung zersetzt sich bald unter Sauerstoffentwickelung und Abscheidung von Baryumsulfat.

Chlorbaryum.

Chlorbaryum $BaCl_2$ gewinnt man durch Umsatz von Schwefelbaryumlösung mit Chlormagnesiumlauge:

$$BaS + MgCl_2 + 2H_2O = BaCl_2 + Mg(OH)_2 + H_2S.$$

Wasserfrei stellt es eine weifse, in starker Rotglühhitze schmelzende, in Wasser lösliche Masse dar. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt beim Abdampfen wasserhaltiges Chlorbaryum $BaCl_2 + 2H_2O$ in wasserhellen, luftbeständigen, rhombischen Tafeln vom specifischen Gewicht 3,05. 100 g Wasser lösen bei 10° 33,4 g krystallisirtes Chlorbaryum, bei Siedehitze (104°) dagegen 60 g.

Baryumchlorat.

Das Baryumchlorat $Ba(ClO_3)_2 + H_2O$ wird aus Kaliumchlorat in der Weise dargestellt, dafs man das Kalium durch Schwefelsäure und Aluminiumsulfat unter Alkoholzusatz zur Abscheidung bringt und die entstehende Chlorsäurelösung mit Barythydrat neutralisirt. Es bildet wasserhelle, säulenförmige Krystalle von herbem und stechendem Geschmack, in Wasser leicht löslich, erteilt den Flammen eine schön grüne Farbe und verpufft mit brennbaren Körpern sehr heftig.

Baryumphosphat.

Um das normale Baryumphosphat $Ba_3(PO_4)_2$ zu erhalten, mufs man Barytsalze bei Gegenwart von freiem Ammoniak mit Alkaliphosphaten versetzen; es fällt amorph. Das Phosphat $BaHPO_4$ erhält

man durch Fällung eines löslichen Baryumsalzes mit phosphorsaurem Natrium als weifsen, schweren, krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in Salz- und Salpetersäure aber löslichen Niederschlag.

Baryumcarbid. Baryumcarbid BaC_2 bildet sich neben Magnesia als graues, amorphes, poröses Produkt beim Erhitzen von Magnesiumpulver mit Baryumkarbonat und Kohle.

26 g Baryumkarbonat, 10,5 g Magnesiumpulver, 4 g ausgeglühte Retortenkohle werden in einer eisernen Flasche von 700 ccm Inhalt, die mit einem 30 cm langen und 2 cm weiten Rohre versehen ist, in einen rotglühenden Ofen gebracht. Nach einigen Minuten tritt die Reaktion:

$$BaCO_2 + 3Mg + C = BaC_2 + 3MgO$$

unter Funkensprühen ein. Die Flasche wird dann aus dem Ofen genommen und, nachdem das Rohr luftdicht verschlossen ist, durch Aufspritzen von Wasser rasch abgekühlt.

Mit Wasser zersetzt sich das Baryumcarbid sehr lebhaft unter Entwickelung von Acetylengas:

$$BaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ba(OH)_2.$$

Baryumkarbonat. Baryumkarbonat $BaCO_3$ bildet als Witherit glänzende rhombische Krystalle und fällt als weifses Pulver beim Eingiefsen einer Chlorbaryumlösung in überschüssiges Ammoniumkarbonat. Man reinigt den Niederschlag durch Auskochen mit siedendem Wasser. Es schmilzt erst bei stärkster Weifsglut und giebt dabei nur sehr langsam Kohlensäure ab.

Kieselfluorbaryum. Kieselfluorbaryum $BaSiF_6$ fällt aus Barytsalzlösungen bei Zugabe von Kieselfluorwasserstoffsäure als krystallinisches Pulver (Unterschied von Strontium- und Calciumsalzen), welches beim Glühen Fluorsilicium abgiebt und in das ebenfalls schwer lösliche Fluorbaryum BaF_2 übergeht.

Anwendung. Die Baryumsalze dienen namentlich zur Herstellung von organischen Farblacken sowie von Erdfarben, z. B. Permanentweifs (S. 522) und Lithopone (vergl. bei Zink). Einige Baryumverbindungen, namentlich das Schwefelbaryum, zeigen starke Fluorescenzerscheinungen und finden daher Verwendung in der Fabrikation von Leuchtfarben. Leuchtfarben. Unter gewissen Umständen, namentlich wenn sie mit einem grofsen Überschufs von Uranverbindungen behandelt worden waren, zeigen die aus der Mischung oder der Schmelze wieder isolirten Baryumsalze die Eigenschaft der Radioaktivität, d. h. sie senden, unabhängig von der ihnen etwa eigenen Fluorescenz, sehr eigentümliche Strahlen aus, welche für das Auge nicht direkt wahrnehmbar sind, aber die Eigenschaft besitzen, Baryumplatincyanid und andere stark fluorescente Körper zum Leuchten zu bringen (Becquerel). Radioaktivität. Diese Radiumstrahlen durchdringen schwarzes Papier und selbst dünne Metallschichten; sie wirken auf die photographische Platte. Dafs diese Radiumstrahlen durch einen besonderen, dem Baryum in seinen chemischen Eigenschaften sehr nahestehenden Grundstoff, das Radium, veranlafst werden (Curie), ist nach den Untersuchungen von Lengyel sehr unwahrscheinlich. Vermutlich liegen die Verhältnisse so, dafs sehr geringe Mengen bekannter Substanzen imstande sind, durch ihre Anwesenheit dem Baryum diese höchst merkwürdigen Eigenschaften zu verleihen. Ähnliche Verhältnisse sind beim Thor (s. dieses) bekannt.

Strontium, Sr.

Atomgewicht Sr = 86,95. Specifisches Gewicht 2,5.

Vorkommen.

Das Strontium kommt in der Natur viel seltener als das Baryum vor. Als Karbonat begleitet es das Calcium (im Aragonit, Kalkspat, Emmonit) und kommt auch als selbständiges Mineral (Strontianit) vor. Sein Sulfat führt den mineralogischen Namen Cölestin, begleitet auch in isomorpher Mischung den Schwerspat (Barytocölestin). Auch die aus Calciumsulfat bestehenden Mineralien enthalten jedoch nicht selten Spuren von Strontium.

Strontiummetall, Oxyde, Hydroxyde.

Strontiummetall ist etwas leichter schmelzbar als Baryummetall und von heller Farbe, wie Calciummetall. Strontiumoxyd SrO kann in Würfeln vom specifischen Gewicht 4,75 krystallisirt erhalten werden und hat geringere Neigung, unter Bildung des Superoxyds SrO_2 Sauerstoff zu absorbiren, als die entsprechende Baryumverbindung. Strontiumhydroxyd $Sr(OH)_2$ ist in heifsem Wasser leichter, in kaltem Wasser schwerer löslich als Baryumhydroxyd [bei 0° lösen 100 g Wasser 1 g, bei 100° 42 g des krystallisirten Hydroxyds $Sr(OH)_2 + 8 H_2O$, welches dem krystallisirten Barythydrat analog zusammengesetzt ist, aber viel leichter verwittert]. Auch das Strontiumsuperoxydhydrat $Sr(OH)_4 + 6 H_2O$ ist dem Baryumsuperoxydhydrat analog zusammengesetzt und isomorph. Strontiumhydroxyd $Sr(OH)_2$ unterscheidet sich übrigens von dem Baryumhydroxyd auch dadurch, dafs es beim heftigen Glühen unter Luftabschlufs Wasser verliert und in Strontiumoxyd SrO übergeht.

Strontiumnitrat.

Strontiumnitrat $Sr(NO_3)_2$ bildet grofse, farblose, durchsichtige, in Wasser leicht lösliche reguläre Oktaëder; bei niederer Temperatur aus Auflösungen sich ausscheidend, krystallisirt es in anderer Form mit 4 Molekülen Krystallwasser. Durch Zusatz von Salpetersäure wird es aus seiner wässerigen Lösung gefällt.

Cölestin.

Strontiumsulfat $SrSO_4$ bildet das unter dem Namen Cölestin bekannte Mineral, welches in ausgezeichnet schönen rhombischen Säulen in Sicilien, aber auch anderwärts vorkommt. Beim Versetzen von Strontiumsulfatlösungen mit Schwefelsäure, mit Gypswasser oder anderen Sulfatlösungen fällt es je nach der Konzentration mehr oder weniger schnell. Es löst sich in 6900 Teilen kalten, 9640 Teilen heifsen Wassers, schwerer in Schwefelsäure, viel leichter in Salpetersäure oder Salzsäure.

Chlorstrontium.

Chlorstrontium $SrCl_2$ ist sehr leicht löslich, krystallisirt in zerfliefslichen Prismen mit 6 Molekülen Krystallwasser.

Strontianit.

Strontiumkarbonat $SrCO_3$ findet sich in geraden, rhombischen Säulen oder krystallinischen Massen von strahliger Textur als Strontianit vorzugsweise bei Strontian in der Grafschaft Argyleshire (Schottland) und fällt aus Strontiansalzlösungen durch gleichzeitigen Zusatz von Ammoniak und Ammoniumkarbonat als weifses Pulver.

Anwendungen.

Die Hauptverwendung der Strontiumsalze findet in der Zuckerindustrie statt, da das Strontiumhydroxyd sich mit Rohrzucker zu schwer-

löslichen, krystallisirenden Verbindungen vereinigt, welche zur Abscheidung des Zuckers aus nicht mehr krystallisirbaren Melassen dienen und durch Kohlensäure wieder zersetzt werden. Wegen ihrer Eigenschaft, die Flamme brennender Körper purpurrot zu färben, werden die Strontiumsalze, namentlich aber Strontiumnitrat, auch in der Feuerwerkerei angewandt. Das sogenannte rote bengalische Feuer ist meist ein Gemenge von 56 g Strontiumnitrat, 24 g Schwefelblumen (oder Schellack) und 20 g Kaliumchlorat.

Rotes Feuer.

Calcium, Ca.

Atomgewicht Ca = 39,76. Schmelzpunkt 760°. Specifisches Gewicht 1,6. In seinen Salzen zweiwertig.

Vorkommen.

Die Verbindungen des Calciums sind aufserordentlich verbreitet; nächst dem Aluminium und Eisen ist es dasjenige Metall, welches in der gröfsten Menge in der Erdrinde vorkommt (S. 52). Namentlich Calciumkarbonat und Calciumsulfat bilden in ihren verschiedenen mineralogischen Formen ganze Gebirge. Calciumsalze sind ferner ein Bestandteil der Asche von pflanzlichen und tierischen Substanzen, und finden sich in den Schalen der Schaltiere, den Muscheln, den Eierschalen, den Knochen in reichlicher Menge.

Darstellung.

Calcium bildet sich bei der Reduktion des Calciumoxyds mit Kohle bei sehr hoher Temperatur (Temperatur des elektrischen Ofens), läfst sich aber auf diese Weise nicht darstellen, da es sich mit überschüssigem Kohlenstoff sofort zu Calciumcarbid verbindet. Es wurde von Bunsen auf elektrolytischem Wege zuerst rein dargestellt; man erhält es aber auch durch Einwirkung von Natrium auf Jodcalcium bei hoher Temperatur und in geschlossenen Gefäfsen; beim Erkalten kommen aus dem überschüssigen Natrium kleine kompakte Krystalle von Calcium, die mit Hülfe von Alkohol isolirt werden (Moissan). Durch starkes Erhitzen eines Gemenges von Chlorcalcium, Zink und Natrium erhält man eine Legirung von Calcium und Zink, aus welcher das Zink abdestillirt werden kann.

Eigenschaften.

Reines Calcium ist silberweifs, besitzt vollkommenen Metallglanz, die Härte des Kalkspats und einen hackigen, etwas körnigen Bruch. Nach Lengyel hat das Metall bei 18° die Dichte 1,554. Es ist sehr duktil, läfst sich zu dünnen Platten aushämmern, zu Drähten ausziehen, schneiden und feilen. In trockener Luft hält es sich lange Zeit unverändert, in feuchter bedeckt es sich mit einer Oxydschicht. Es zersetzt das Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt in der Rotglut und oxydirt sich, an der Luft erhitzt, mit lebhafter Feuererscheinung. Auch im Chlor-, Brom-, Jod- und Phosphordampf verbrennt es. Von verdünnten Mineralsäuren wird es leicht gelöst; von konzentrirter Salpetersäure aber nicht angegriffen; mit Quecksilber in einer Kohlendioxydatmosphäre zusammengerieben, liefert es ein krystallinisches Amalgam.

Atomgewicht des Calciums.

Das Atomgewicht des Calciums ist noch nicht mit äufserster Genauigkeit bekannt; während die älteren Bestimmungen von Erdmann und Marchand gleich den noch früheren von Berzelius, sowie von Dumas und von Marignac höhere Werte ergeben hatten, berechnet Herzfeld aus seinen neuen Versuchen (1897) das Atomgewicht Ca = 39,67.

Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff und mit Wasserstoff.

Calcium-oxyd.

Beim Verbrennen von Calcium bildet sich ausschliefslich ein Calciummonoxyd $CaO = 55{,}64$, welches beim Erhitzen bei keiner Temperatur mehr Sauerstoff aufnimmt. Im elektrischen Ofen wird es bei 2500° krystallinisch, schmilzt bei etwa 3000° zu einer beweglichen Flüssigkeit und verdampft erst bei noch höherer Temperatur. Das Calciumoxyd ist also ein hervorragend glühbeständiger Körper. Man stellt es durch Glühen von reinem Calciumkarbonat dar, welches Kohlendioxyd weit leichter abgiebt, als das Strontiumkarbonat oder gar das Baryumkarbonat (vgl. S. 523 und 535). Trotzdem bedarf es eines hohen und anhaltenden Erhitzens, um auf diese Art ein ganz kohlensäurefreies Calciumkarbonat zu gewinnen; die Umwandlung wird aber aufserordentlich erleichtert und beschleunigt durch die Anwesenheit von Reduktionsmitteln.

Technisch gewinnt man daher das Calciumoxyd durch Erhitzen von Calciumkarbonat (Kalkstein, Marmor, Muschelkalk, Austernschalen) bei Gegenwart brennender Kohle. In dem heifsesten Teile der Kalköfen wird dabei das durch Dissociation entstehende Kohlendioxyd sofort zu Kohlenoxyd reduzirt, welches in dem oberen Teile des Ofens wieder zu Kohlendioxyd verbrennt und dabei zur Vorwärmung des Gemisches von Kalkstein und Kohle dient.

Gebrannter Kalk.

Der so erhaltene gebrannte Kalk oder gebrannte Marmor ist eine weifse, erdige, im Gebläsefeuer unschmelzbare und unveränderliche Masse von kaustischem Geschmack und alkalischer Beaktion, zieht aus der Luft Kohlensäure und Wasser an, wobei kompakte Stücke zu einem feinen Pulver zerfallen. Nach Herzfeld wird aber auch reiner kieselsäurefreier Kalk schon gegen 1650° durch Zusammensintern porzellanartig und damit gegen Luft und Wasser ziemlich widerstandsfähig.

Calcium-superoxyd.

Ein Calciumsuperoxyd CaO_2 von sehr geringer Beständigkeit kann durch Entwässern seines Hydrats bei 130° oder durch längeres Erhitzen von Calciumkarbonat im Sauerstoffstrome bei etwa 600° erhalten werden.

Calcium-hydrür.

Während nach Cl. Winkler Calcium nur ein Atom Wasserstoff bindet, hat Moissan ein Calciumhydrür CaH_2 beschrieben, welches durch direkte Vereinigung des Metalles mit Wasserstoff bei Rotglühhitze entstehen soll. Dieses Hydrür ist eine weifse Masse, hat die Dichte 1,7 und zeigt im geschmolzenen Zustande einen krystallinischen Bruch.

Calcium-hydroxyd.

Gebrannter Kalk erhitzt sich sehr heftig, wenn er mit Wasser übergossen wird, indem er sich mit dem Wasser zu Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) vereinigt, und dabei zu einem weifsen Pulver zerfällt. Das so erhaltene Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2 = 73{,}52$ bildet ein zartes, weifses Pulver, schmeckt kaustisch, reagirt alkalisch und verliert Wasser erst in der Glühhitze. In Wasser ist das Kalkhydrat, wenngleich schwierig, löslich. Die wässerige Auflösung, die den Namen

Kalkwasser.

Kalkwasser führt, schmeckt und reagirt alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an, wobei sich der darin aufgelöst gewesene Kalk

als unlösliches kohlensaures Calcium niederschlägt und reines Wasser zurückbleibt. Das Kalkwasser mufs daher in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. Wird bei der Bereitung des Kalkhydrats mehr Wasser zugegossen, als zur Bildung des Hydroxyds erforderlich ist, so entsteht ein weifser Brei, die Kalkmilch; in der Ruhe setzt sich daraus ungelöstes Calciumhydroxyd ab und die darüber stehende Flüssigkeit ist Kalkwasser. Das Kalkhydrat ist ein wesentlicher Bestandteil des Mörtels und wird daher im Grofsen dargestellt. Diese Darstellung wird das Löschen des Kalkes, und das so gewonnene Kalkhydrat gelöschter Kalk genannt. Kalkmilch dient als eine der billigsten basischen Substanzen zu aufserordentlich mannigfaltigen Zwecken der chemischen Technik, so z. B. zur Wasserreinigung (S. 127), sowie zur Isolirung organischer Säurefarbstoffe aus ihren schwefelsauren Lösungen. Durch Neutralisation mit Kalkmilch fällt aus solchen Lösungen die Schwefelsäure in Form von Gyps (S. 527) heraus, während die organischen Farbstoffe als Kalksalze in Lösung bleiben.

Kalkmilch.

Kalklöschen.

Gehalt der Kalkmilch an Ätzkalk.

Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter g	CaO im Liter g	Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter g	CaO im Liter g
1	1007	7,5	20	1162	206
5	1037	46	25	1210	268
10	1075	94	30	1263	339
15	1116	148			

Das Calciumsuperoxydhydrat $Ca(OH)_4$ krystallisirt, wie die entsprechenden Verbindungen des Baryums und des Strontiums, mit 6 Molekülen Krystallwasser und wird aus Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd mit Kalkwasser erhalten.

Calciumsuperoxydhydrat.

Verbindungen des Calciums mit den übrigen Metalloiden.

Calcium verbindet sich bei Rotglut sehr lebhaft mit Stickgas unter Bildung eines hellbraunen Calciumnitrids Ca_3N_2 vom specifischen Gewicht 2,63, welches sich mit Wasser in Ammoniak und Calciumhydroxyd zersetzt:

Calciumnitrid.

$$Ca_3N_2 + 6\,H_2O = 2\,NH_3 + 3\,Ca(OH)_2.$$

Mit diesem Calciumnitrid Ca_3N_2 darf nicht das Stickstoffcalcium CaN_6 verwechselt werden, welches durch Neutralisation von Stickwasserstoffsäure mit Calciumkarbonat erhalten wird.

Das Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$ haben wir bereits als Trockenmittel für Stickoxyde kennen gelernt (S. 174). Es ist in der That äufserst hygroskopisch und zerfliefslich, in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Man erhält es durch Neutralisation von Salpetersäure

Calciumnitrat.

mit Calciumkarbonat; aus der sehr stark eingeengten Lösung krystallisirt es in der Kälte monoklin mit 4 Molekülen Krystallwasser.

Schwefelcalcium.

Schwefelcalcium CaS erhält man durch Glühen von schwefelsaurem Calcium mit Kohle, oder durch Glühen von Kalk in Schwefelwasserstoffgas als eine gelblichweifse, erdige Masse von hepatischem Geschmack, welche in Wasser als solche nicht löslich ist, sondern sich, damit behandelt, in der Art umsetzt, dafs Calciumhydrosulfid $Ca(SH)_2$ und Calciumhydroxyd gebildet werden, von denen ersteres sich in Wasser auflöst:

$$2\,CaS + 2\,H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2.$$

Das Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln, wenn es einige Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt war (vergl. bei Baryum S. 523); im elektrischen Ofen ist es schmelzbar und krystallisirt aus dem Schmelzflusse im kubischen System. Die Dichte der Krystalle beträgt 2,8.

Calciumhydrosulfid.

Calciumhydrosulfid (Calciumsulfhydrat) erhält man auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkmilch. Die Lösung desselben besitzt die merkwürdige Eigenschaft, die Haare derart anzugreifen, dafs sie leicht von der Haut abgestrichen werden können. Diese Verbindung ist neben

Rhusma.

Schwefelarsen der wirksame Bestandteil des sogenannten Rhusma, einer salbenartigen Masse, welche bei den Orientalen zur Entfernung von Bart- und Kopfhaaren ohne Anwendung des Messers gebraucht wird.

Fünffach-Schwefelcalcium.

Fünffach-Schwefelcalcium CaS_5 wird neben Calciumthiosulfat beim Kochen von Calciumhydroxyd und überschüssigem Schwefel mit Wasser erhalten. Die gelbrote Lösung dient zur Bereitung des Wasserstoffpersulfids (S. 261).

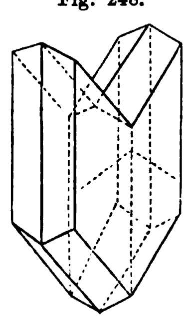
Calciumsulfit.

Calciumsulfit $CaSO_3$ ist ein unlösliches Salz, welches mit 2 Molekülen Wasser krystallisirt; seine Lösung in schwefliger Säure, das Calciumdisulfit $CaH_2(SO_3)_2$, findet technische Verwendung als Antiseptikum, z. B. in der Stärkefabrikation.

Calciumsulfat.

Calciumsulfat $CaSO_4$ findet sich in der Natur namentlich in Begleitung des Steinsalzes in kompakten rhombischen Krystallen als Anhydrit und kann durch Zusammenschmelzen von 100 g Kaliumsulfat mit 500 g wasserfreiem Chlorcalcium künstlich erhalten werden. Die gewöhnliche Form, in der man das Calciumsulfat durch doppelte Umsetzung erhält, ist aber diejenige, welche in der Natur als Gyps (Gypsspat, Selenit, Lapis specularis, Marienglas, Fraueneis, Fasergyps, Alabaster, Gypsstein) in grofsen monoklinen Krystallen vorkommt, die häufig Zwillingsbildung zeigen (Figur 248) und die Zusammensetzung $CaSO_4 + 2\,H_2O$ besitzen. Der Gyps bildet sich, sobald lösliche Kalksalze mit löslichen Sulfaten oder mit freier Schwefelsäure zusammenkommen,

Fig. 248.



Gypszwilling.

und entsteht als nahezu wertloses Nebenprodukt bei vielen chemischen Prozessen in der Industrie (z. B. in der Farbentechnik beim Neutralisiren von Sulfurirungsmassen mit Kalkmilch). 1 kg Wasser löst bei 0° und ebenso bei 100° kaum 2 g Gyps, bei 35° aber gegen

$2^1/_2$ g, so dafs bei dieser Temperatur ein Löslichkeitsmaximum besteht. Beim Erhitzen auf 110° verliert der Gyps $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser und geht in den Körper $2 CaSO_4 + H_2O$ über, welcher nach Hoppe-Seyler auch durch Erhitzen von Gyps mit Wasser unter Druck bei 150° in seidenglänzenden feinen Nadeln erhalten werden kann. Diese Verbindung, die häufig im Kesselstein der Dampfkessel vorkommt, nimmt in fein gepulvertem Zustande in der Kälte unter spontaner Erwärmung ziemlich rasch wieder Wasser auf und geht in harte Gypsmassen über. Der gebrannte Gyps findet daher vielfache technische Verwendung zu Abgüssen und Stuckarbeiten, die aber der dauernden Einwirkung von Wasser nicht widerstehen, wenn sie nicht mit Paraffin oder ähnlichen wasserunlöslichen Substanzen getränkt werden.

Stuckaturarbeiten. Die Technik der Stuckaturarbeiten ist im allgemeinen die, dafs man die Vorlagen mit einer elastisch erstarrenden warmen Leimmasse umgiefst. Nach dem Erkalten wird die Leimmasse zerschnitten, aus einander gebogen, die Vorlage herausgenommen und die so entstandene Hohlform mit frisch angerührtem Gypsbrei gefüllt.

Todtgebrannter Gyps. Erhitzt man den Gyps beim Brennen zu hoch, so verliert er auch das letzte halbe Molekül Wasser; das so entstandene ganz wasserfreie Calciumsulfat geht mit Wasser nur sehr langsam wieder in Gyps über und ist daher zu Stuckaturarbeiten untauglich (todtgebrannter Gyps).

Doppelsalze des Calciumsulfats. Calciumsulfat bildet mit Kaliumsulfat und namentlich mit Rubidiumsulfat sehr beständige schwer lösliche Doppelsalze. Ähnliche Doppelsalze spielen bei der Herstellung des Hartmarmors eine Rolle. Dieser Kunststein wird gewonnen, indem man Gypssteinblöcke in bearbeitetem Zustande brennt und dann in einer Lösung von Kaliumdisulfit $KHSO_3$ liegen läfst, wodurch sie eine grofse Härte und hohe Politurfähigkeit gewinnen. **Hartmarmor.**

Chlorcalcium. Chlorcalcium erhält man durch Auflösen von kohlensaurem Calcium in Salzsäure als Rückstand bei der Bereitung des Kohlendioxyds (S. 394).

Von der bei der Kohlensäureentwickelung aus Marmor und roher Salzsäure hinterbleibenden Lauge, welche mit überschüssigem Marmor nicht mehr reagirt, wird 1 Liter erwärmt, mit Kalkmilch aus 35 g Ätzkalk in einem 2 Liter fassenden eisernen Topfe gefällt und nach dem Aufkochen der stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion und verdampft es unter Nachgiefsen in einer nur $^1/_2$ Liter fassenden Porzellanschale auf dem Gasofen. Sobald sich eine Salzhaut bildet, macht man die Flammen kleiner, giebt etwas rauchende Salzsäure zu und läfst ohne Umrühren ruhig stehen, so dafs die Masse erst im Laufe von vier bis fünf Stunden völlig trocken wird. Nun löst man mit Hülfe eines Messers das poröse Chlorcalcium vorsichtig von der Schale los, zerschlägt die grofsen Stücke noch heifs in einer angewärmten Reibschale, sortirt die Stückchen möglichst rasch nach ihrer Korngröfse mittels einiger Siebe von 1 bis 5 mm Maschenweite und füllt sie sofort in gut schliefsende Präparatenfläschchen ein.

Das so erhaltene wasserfreie Chlorcalcium bildet eine weifse poröse Masse von bitterlich-scharfem Geschmack, welche in der Glühhitze schmilzt, dann durchscheinend wird und beim Glühen an der

Luft etwas Salzsäure verliert, so daſs dann die Lösung alkalisch reagirt. Das Chlorcalcium zieht sehr rasch Feuchtigkeit an der Luft an und zerflieſst. Wegen dieser wasserentziehenden Kraft wird es zum Trocknen von Gasen und zum Entwässern von Flüssigkeiten angewendet.

Bei dem Auflösen des Chlorcalciums in Wasser findet beträchtliche Erhitzung statt. Dampft man die Lösung vorsichtig ab, so krystallisirt $CaCl_2 + 6H_2O$ in hexagonalen, oft gestreiften, sechsseitigen Säulen. Diese Krystalle lösen sich unter starker Kälteerzeugung in Wasser und geben beim Vermischen mit Schnee eine Kälte von -48^0. Die Gefrierpunktserniedrigung, welche das Wasser durch Lösen von Chlorcalcium erfährt, ist nicht proportional der Menge des zugegebenen wasserfreien Salzes, sondern bei konzentrirten Lösungen unverhältnismäſsig viel gröſser. Dagegen stimmen die Versuchsergebnisse mit der Annahme, daſs sich in den Lösungen das krystallisirte Salz $CaCl_2 + 6H_2O$ befindet. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung (S. 68 und Schluſskapitel) sinkt beim Verdünnen der Lösung und erreicht bei etwa $^3/_4$ Prozent $CaCl_2$ ein Minimum. Bei äuſserst verdünnten Lösungen steigt sie wieder an, vielleicht infolge von Ionenspaltung (S. 38). Beim Erhitzen verlieren die Krystalle des Chlorcalciums ihr Krystallwasser vollständig.

Calciumoxychlorid.

Ein Calciumoxychlorid Cl–Ca–O–Ca–OH $+ 7H_2O$ scheidet sich beim Erkalten der alkalischen Lauge von der Chlorcalciumdarstellung mitunter in langen, durchsichtigen, nicht luftbeständigen Prismen ab.

Calciumhypochlorit.

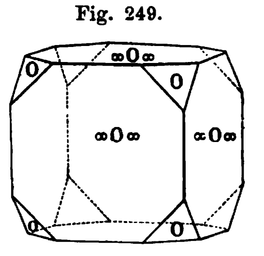
Das Calciumhypochlorit $Ca(OCl)_2 + 4H_2O$ wird durch starkes Abkühlen einer konzentrirten wässerigen Chlorkalklösung in federförmigen Krystallen erhalten. Es bildet den wirksamen Bestandteil des Chlorkalks oder Bleichkalks, welcher eine ausgedehnte technische Anwendung zur Desinfektion, als Oxydationsmittel, zur Bleicherei, zur Darstellung von Sauerstoff (S. 91), von Chlorgas (S. 274), von unterchloriger Säure (S. 285), von Stickgas (durch Erwärmen mit Ammoniak) findet. Mit mehr oder minder zweckmäſsigen Beimengungen versehen, dient er auch zur Reinigung des technischen Acetylengases (S. 413). Chlorkalk wird dargestellt durch Sättigen von schwach feuchtem Calciumhydroxyd mit Chlorgas in besonderen hölzernen, mit Blei ausgekleideten Kammern (Chlorkalkkammern). Seine Prüfung geschieht durch Bestimmung des daraus erhältlichen Chlor- oder Sauerstoffgases; guter Chlorkalk enthält 25 bis 44 Prozent wirksames Chlor. Auſser Calciumhypochlorit nimmt man im Chlorkalk basisches Hypochlorit HO–Ca–OCl und die Verbindung Cl–Ca–OCl an; ferner ist im Chlorkalk stets Chlorcalcium $CaCl_2$ und meist auch Calciumoxychlorid enthalten. Chlorkalk läſst sich nur in geschlossenen Gefäſsen unverändert aufbewahren, da er durch die Kohlensäure der Luft bereits gespalten wird (vergl. S. 286).

Chlorkalk.

Fluor-calcium.

Fluorcalcium CaF_2 findet sich in der Natur als Flufsspat in wohl ausgebildeten Krystallen des regulären Systems (Figur 249) oder in derben, dichten Massen, teils farblos durchsichtig und von lebhaftem Glasglanze, teils undurchsichtig oder nur durchscheinend und von mannigfachen Fluorescenzfarben. Fluorcalcium findet sich auch als Bestandteil der Knochen und des Zahnschmelzes, auch in gewissen Mineralwässern, wie z. B. im Karlsbader, hat man geringe Mengen davon nachgewiesen.

Fig. 249.



Flufsspat.

Künstlich erhält man Fluorcalcium durch Fällung eines löslichen Calciumsalzes mit einem löslichen Fluormetall, oder durch Behandlung von kohlensaurem Calcium mit wässeriger Flufssäure als weifses körniges Pulver. Fluorcalcium dient als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Fluorverbindungen und wird als Flufsmittel bei der Verhüttung von Erzen angewandt.

Phosphor-calcium.

Phosphorcalcium CaP befindet sich in dem dunkeln, harten, regenbogenfarbig schillernden Produkte, welches man beim Glühen von Ätzkalk im Phosphordampf erhält; es dient zur Darstellung von flüssigem Phosphorwasserstoff (S. 340). Den Bildungsvorgang giebt Thénard durch folgende Gleichung wieder:

$$7\,CaO + 7\,P = Ca_2P_2O_7 + 5\,CaP.$$

Zu einem etwa $6\frac{1}{2}$ cm breiten und 12 cm hohen Tiegel aus dichtem, schwer schmelzbarem Thon lasse man aus 2 mm starkem Eisenblech einen runden Deckel schneiden, der in der Mitte eine kreisrunde Öffnung von 2,5 cm Durchmesser besitzt, in welche ein 30 cm langes Eisenrohr passt. An dem oberen Ende dieses Eisenrohres befestigt man ein nur wenig dünneres, dünnwandiges Glasrohr von 15 cm Länge[1]). Nachdem man dieses Eisenrohr senkrecht in den Tiegel gestellt hat, füllt man letzteren mit 100 g gebranntem Marmor in haselnufsgrossen Stückchen, setzt den Deckel auf und erhitzt im Röfsler'schen Glühofen (S. 431). Nachdem der Tiegel zum Rotglühen gekommen ist, wirft man 65 g Stangenphosphor in sorgfältig abgetrockneten Stücken von je 5 bis 10 g Gewicht durch das Glasrohr ein. Sofort nach dem Einwerfen jedes Stückes Phosphor verschliefst man das Glasrohr mit einem mit Handgriff versehenen Kork. Die Einwirkung des Phosphors auf den Kalk giebt sich jedesmal dadurch kund, dafs aus dem Schornsteine des Ofens etwas Phosphorpentoxyd in Form einer weifsen Rauchwolke entweicht. Bleibt die Reaktion aus, so hebt man das Eisenrohr ein wenig in die Höhe, um dem Phosphor den Eintritt in den Tiegel zu ermöglichen. Während anfangs nur minimale Mengen von Phosphor der Reaktion entgehen, zeigt sich das

[1]) Zu diesem Zwecke wickelt man um das Glasrohr etwas dünne Asbestschnur und dreht dieselbe in das Eisenrohr ein, nachdem man den Asbest vorher mit Wasserglas befeuchtet hat. Die Fugen werden mit einem breiförmigen Gemisch von gepulvertem Braunstein und Wasserglas verstrichen und bei gelinder Wärme getrocknet. — Das Glasrohr mufs eine genügende Weite besitzen, um den Phosphorstangen bequem den Durchgang zu ermöglichen.

Ende der Operation durch das Auftreten starken Qualms an. Dann löscht man die Flamme, hebt den Tiegel heraus und füllt das Produkt gleich nach dem Erkalten noch handwarm in ein gut schliefsendes Präparatenglas. Ausbeute 140 g.

Calcium-phosphate.

Die fünfbasische Orthophosphorsäure $P(OH)_5$ (S. 330) bildet keine normalen Salze; wohl aber ist ein Calciumsalz bekannt, welches sich von der um ein halbes Molekül Wasser ärmeren achtbasischen Phosphorsäure $(HO)_4P-O-P(OH)_4$ ableitet, deren Analogon die krystallisirte Arsensäure $(HO)_4As-O-As(OH)_4$ ist (S. 360). Dieses *achtbasische Calciumphosphat* $Ca_4P_2O_9$ krystallisirt aus dem Schmelzflusse sehr schön und bildet den Hauptbestandteil der *Thomasschlacke* (S. 333). Das *Tricalciumphosphat* $Ca_3(PO_4)_2$ fällt beim Versetzen einer ammoniakalischen Chlorcalciumlösung mit Natriumphosphat; es bildet den Hauptbestandteil der Osteolithe, Koprolithe, Phosphorite und der Knochenasche; letztere besteht aus 80 Prozent Tricalciumphosphat und 20 Prozent Calciumkarbonat. Das *Dicalciumphosphat* $CaHPO_4$ wird durch Chlorcalcium aus einer Lösung von Dinatriumphosphat am besten bei Gegenwart von etwas Essigsäure als in Wasser unlöslicher, in Ammoniumnitratlösung leicht löslicher krystallinischer Niederschlag von wechselndem Wassergehalt erhalten, der sich beim Kochen mit Wasser in Tricalciumphosphat verwandelt, indem das weniger schwer lösliche *Monocalciumphosphat* $CaH_4(PO_4)_2$ in Lösung geht. Monocalciumphosphat wird im grofsen zu Düngezwecken, sowie zur Phosphorbereitung (S. 325) aus den natürlichen Calciumphosphaten durch Aufschliefsen mit Schwefelsäure gewonnen, meist aber in ganz roher Form zusammen mit dem bei der Reaktion sich bildenden Calciumsulfat als *Superphosphat* in den Handel gebracht. *Doppelsuperphosphat* ist ein reineres, von der Hauptmasse des Gypses getrenntes Monocalciumphosphat. Reines Monocalciumphosphat ist löslich in Wasser und krystallisirt in Blättchen, die stark sauer reagiren.

Tetra-calcium-phosphat. Tricalcium-phosphat. Dicalcium-phosphat Mono-calcium-phosphat.

Doppelsalze des Calcium-phosphats.

Doppelsalze des Calciumphosphats mit Fluorcalcium und mit Chlorcalcium treten in der Natur gesteinsbildend auf; für Landwirtschaft und Industrie haben namentlich die *Floridaphosphate* grofse Bedeutung erlangt. Das wichtigste dieser Doppelsalze ist der hexagonal krystallisirende *Apatit* $Ca_5(PO_4)_3F$ (Figur 250), in dem das Fluor ganz oder teilweise durch Chlor vertreten sein kann. Dem Apatit kommt folgende Konstitutionsformel zu:

Apatit.

```
        /O>Ca
O=P<—O
        \O>Ca
        /O
O=P<—O—Ca—F.
        \O>Ca
        /O
O=P<—O>Ca
        \O
```

Arsen-calcium.

Ein *Arsencalcium* Ca_3As_2 bildet sich beim Zusammenschmelzen von Calciumarseniat mit Kohle im elektrischen Ofen und dient zur Darstellung von Arsenwasserstoff, da es bereits durch Wasser leicht zersetzt wird (S. 361).

Arsensaures Calcium.

Calciumarseniat kommt als Pharmakolith $HCaAsO_4 + 2^1/_2 H_2O$ und als Haidingerit $HCaAsO + H_2O$ in der Natur vor.

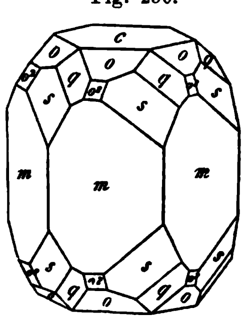
Borsaures Calcium.

Metaborsaures Calcium $Ca(BO_2)_2$ findet sich als Borocalcit, der Boronatrocalcit enthält Calciumborat neben Natriumborat.

Calciumcarbid.

Das Calciumcarbid CaC_2 ist neuerdings ein sehr wichtiges technisches Produkt geworden, welches zur Darstellung des als Intensivleuchtgas benutzten Acetylens dient (S. 412). Zur Darstellung im grofsen trägt man in den elektrischen Ofen ein inniges Gemenge von 100 kg gepulvertem Ätzkalk mit 60 kg trockenem Koksstaub schaufelweise in ziemlich kleinen Portionen ein; der Ofen mufs dabei durch eine Maschine mit Strom gespeist werden, welche gegen die aufserordentlichen Schwankungen in der Leitfähigkeit und selbst gegen ein völliges Abreifsen des Flammenbogens möglichst unempfindlich ist und einen konstanten Strom von grofser Intensität bei etwa 50 Volt Spannung liefert. Ganz reines Calciumcarbid ist farblos und durchsichtig wie Steinsalz (Moissan); auch das technische Produkt besitzt meist krystallinische Struktur, zeigt aber bunte Oberflächenfarben und bildet harte, undurchsichtige Stücke vom specifischen Gewicht 2,3. Während es durch feuchte Luft und durch Wasser sofort zersetzt wird, greift konzentrirte Schwefelsäure das Produkt nicht an.

Fig. 250.



Apatit.

Gehaltsbestimmung des Calciumcarbids.

Zur Wertbestimmung des technischen Calciumcarbids dient der in Figur 251 dargestellte Apparat, welcher bei *w* mit 30 ccm Wasser, bei *n* mit Natronkalk und bei *c* mit 6,36 g des zu untersuchenden Calciumcarbids beschickt wird. Nachdem der Apparat gewogen worden ist, lässt man die Carbidstückchen durch die aus ganz dünner Gummihaut bestehende Verbindung *g* allmählich in das Wasser einfallen (Fig. 252, a. f. S.), wobei eine Erhitzung durch äufsere Kühlung mit Wasser vermieden wird. Das Acetylengas entweicht, nachdem es die Carbidschicht *c* und schliefslich noch die Natronkalkschicht *n* durchstrichen hat, in völlig trockenem Zustande bei *a*; das Gewicht des Gases wird durch Zurück-

Fig. 251.

Verfahren von Erdmann und Unruh zur Wertbestimmung von Carbiden.

wägung des Apparates bestimmt (Erdmann und Unruh). Der in *w* zurückbleibende Kalkschlamm wird unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator mit Salzsäure titrirt, wobei sich aus dem Überschufs an Alkalität die Menge des in dem technischen Carbid nie fehlenden freien Calciumoxyds berechnet. Nach vollendeter Titration saugt man den ungelösten Rückstand (Graphit, Sand, Silicium, Thonerde) ab und bringt ihn ebenfalls zur Wägung. Die Summe der Gewichte an Reincarbid, Ätzkalk und Rückstand ergiebt 100 Proz. Enthält das technische Carbid Chlorcalcium, welches im Carbidofen mitunter als Flufsmittel zugesetzt wird, so mufs dessen Menge besonders bestimmt und den drei genannten Werten zugefügt werden, um auf 100 Proz. zu kommen.

Geschichte des Calciumcarbids.

Wöhler gewann 1862 Calciumcarbid aus Zinkcalcium mit Kohle. Die technische Darstellung des Calciumcarbides aus Kalk und Kohle im

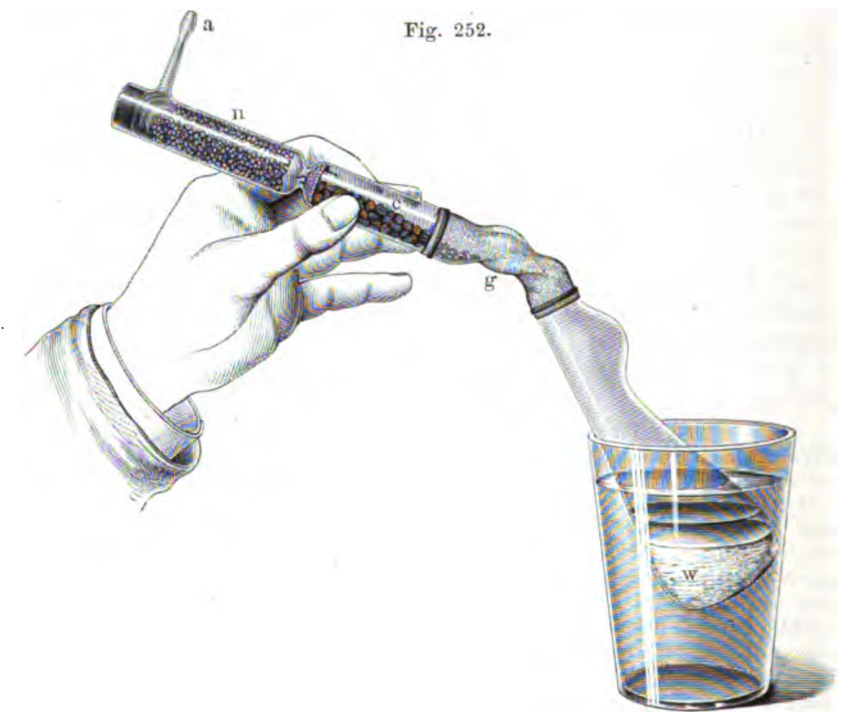


Fig. 252.

Verfahren von Erdmann und Unruh zur Wertbestimmung von Carbiden.

elektrischen Ofen wurde zuerst 1891 von Boehm in einem amerikanischen Patente beschrieben. Boehm wollte das Carbid nur als elektrischen Leiter verwenden; Willson bildete die gleiche Methode 1892 unabhängig aus und erkannte ihre Bedeutung für die Beleuchtungstechnik (S. 417). Die Produktion an Calciumcarbid ist in starkem Wachsen begriffen; im Jahre 1899 erreichte die Einfuhr in Deutschland bei einem Durchschnittspreise von 33 Pfennigen pro Kilogramm bereits einen Wert von 2 103 000 Mark. Im Jahre 1900 sank infolge Neugründung grofser Carbidwerke in Norwegen, Finnland, Bosnien und Savoyen der Preis auf etwa 20 Pfennig pro Kilogramm, was der Acetylenindustrie im Konkurrenzkampfe mit dem Erdöl einen weiteren Vorteil sichert.

Calciumkarbonat. Calciumkarbonat $CaCO_3$ ist in der Natur aufserordentlich verbreitet und krystallisirt hexagonal hemiëdrisch als **Kalkspat**, der auch wegen seiner Doppelbrechung **Doppelspat** genannt wird (Figur 253 und 254), oder rhombisch als **Aragonit** (Figur 255). Gesteinsbildend tritt das Calciumkarbonat auf als **Marmor**, **Urkalk**, **Kreide**, **Kalkstein**, **Tropfstein** (in Tropfsteinhöhlen die sogenannten

Fig. 253.

Kalkspatkrystall.

Fig. 254.

Spaltstück aus dem Kalkspat.

Fig. 255.

Aragonitkrystall.

Stalaktiten und Stalagmiten bildend), **Kalksinter** und **Bergmilch**. Alle diese Modifikationen haben entweder krystallinische Struktur oder sind, wie die Kreide, amorph.

Im **Pflanzenreiche** findet es sich stets in der Asche der Pflanzen, ist aber häufig erst aus der Verbrennung organischer Calciumsalze durch den Prozefs der Einäscherung entstanden. Im Tierreiche ist es der vorwiegende Bestandteil der Muscheln-, Austern-, Eierschalen, der Perlen, Korallen, ferner des Skelettes der wirbellosen Tiere.

Reines Calciumkarbonat erhält man künstlich durch Fällen von Chlorcalciumlösung mit Ammoniumkarbonat unter Zusatz von Ammoniak als krystallinisches Pulver, welches im specifischen Gewichte (2,72) mit dem Kalkspat übereinstimmt, während künstlicher Aragonit vom specifischen Gewicht 2,95 sich beim Kochen von Calciumdikarbonatlösungen ausscheidet. Ein wasserhaltiges, sehr leicht verwitterndes Calciumkarbonat $CaCO_3 + 5\,aq$ erhält man beim Stehen von Calciumdikarbonatlösungen in der Kälte. Aragonit entsteht bei gewöhnlicher Temperatur nie (**Vater**).

Dissociationsspannung des Calciumkarbonats. In der Hitze verliert das Calciumkarbonat Kohlendioxyd und geht in Calciumoxyd über (S. 526). Die Dissociationsspannung d (in nachfolgender Tabelle in Millimetern Quecksilber gemessen) ist lediglich abhängig von der Ofentemperatur t, unabhängig von der Menge des bereits gebildeten Calciumoxyds (**Le Chatelier**).

t	d	t	d	t	d
547	27 mm	740	255 mm	812	753 mm
610	46 „	745	289 „	865	1333 „
625	56 „	810	678 „		

Calcium-dikarbonat.

Calciumkarbonat ist nahezu unlöslich in Wasser (ein Liter Wasser nimmt kaum 20 mg auf), aber löslich in kohlensäurehaltigem Wasser. Ein Liter Wasser löst bei 10°, wenn es unter gewöhnlichem Druck mit Kohlendioxyd gesättigt wird, 0,88 g, unter erhöhtem Druck bis zu 3 g Calciumkarbonat; solche Lösungen enthalten Calciumdikarbonat:

$$CaH_2(CO_3)_2 \text{ oder } HO{-}CO{-}O{-}Ca{-}O{-}CO{-}OH,$$

ein Salz, welches fast in jedem Quellwasser vorhanden ist und diesem seinen angenehmen erfrischenden Geschmack verleiht. Der Gaylussit ist das Natriumsalz $CaNa_2(CO_3)_2 + 5\,H_2O$.

Calcium-silicid.

Siliciumdioxyd und Calciumoxyd, mit der berechneten Menge Kohlenstoff im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen, ergeben ein krystallisirtes Calciumsilicid.

Calcium-silikat.

Von natürlichen Silikaten des Calciums ist in erster Linie der Wollastonit $CaSiO_3$ zu erwähnen; wasserhaltige Silikate des Calciums sind der Xonaltit, Okenit, Pyrolit; Fluor, Kalium und Ammonium enthält ausserdem der Apophyllit (S. 194); Doppelsalze von Calciumsilikat und -borat kommen als Datolith und Botryolith vor. Ausserdem spielt das Calciumsilikat eine wesentliche Rolle in der Zusammensetzung des Glases. Beim Erkalten glasartig erstarrende Schmelzen geben die sauerstoffreichen Oxyde mehrerer Metalloide (Siliciumdioxyd, Borsesquioxyd, Phosphorpentoxyd, Arsenpentoxyd), wenn man in der Glühhitze Metalloxyde (Kali, Natron, Kalk, Baryt, Bleioxyd, Zinkoxyd) in ihnen auflöst. In der praktischen Wichtigkeit kommt aber kein anderes Glas dem Silikatglase gleich. Das gewöhnliche Fensterglas oder Flaschenglas ist eine amorphe Doppelverbindung von Calciumsilikat mit Natriumsilikat. Indessen haben auch die schwer schmelzbaren, kieselsäurereichen Kaligläser und die stark lichtbrechenden Bleigläser, welche zum gröfsten Teile aus Bleisilikat bestehen, eine erhebliche technische Wichtigkeit. Borsäure- und Phosphorsäuregläser werden zu optischen Zwecken verwandt.

Glas.

Glasfabrikation.

Das Glas ist ein Kunstprodukt, welches seinen hohen Wert in dem Leben der Kulturvölker seiner vollkommenen Durchsichtigkeit, seinen optischen Eigenschaften überhaupt und seiner grossen chemischen Beständigkeit verdankt. Zufolge ersterer Eigenschaft ist es zur Anfertigung von Trink- und anderen Geschirren, zu Fenstern hervorragend geeignet, seiner übrigen genannten Eigenschaften halber wird es zu optischen Instrumenten, Spiegeln und chemischen Utensilien angewendet. Für diese Zwecke ist es nicht allein seiner Durchsichtigkeit nnd Härte wegen unschätzbar, sondern namentlich auch deshalb, weil es durch Säuren und die meisten Flüssigkeiten so gut wie nicht angegriffen und bei hoher Temperatur so weich wird, dafs es mit Leichtigkeit in jede gewünschte Form gebracht werden kann.

Verschiedene Arten des Glases.

Die wichtigsten Glassorten sind das Fensterglas (sogenanntes grünes Glas), das Kaliglas, Spiegelglas, Krystallglas, Flint- und Crownglas, der Strafs, das Email und die farbigen Gläser. Von diesen Gläsern besteht das schwer schmelzbare böhmische vorzugsweise aus Kalium- und Calciumsilikat; das Krystallglas aus Kalium- und Bleisilikat; das zu optischen Zwecken (Linsen u. dergl.) verwendete Flintglas ebenfalls aus Kalium- und Bleisilikat, während das Crownglas, ein ebenfalls zu optischen Zwecken verwendetes Glas, bleifrei ist und vorwiegend Kaliumsilikat enthält. Thal-

liumflintglas enthält statt des Kaliums eine äquivalente Menge Thallium und ist durch ein aufserordentliches Dispersionsvermögen ausgezeichnet. Gleichzeitig ist es schwerer und härter, wie das gewöhnliche Flintglas. **Strafs.** Strafs ist ein zur Darstellung künstlicher Edelsteine dienendes Glas, welches im wesentlichen Kieselsäure, Borsäure, Blei, Kalium und Natrium enthält und, falls gefärbte Edelsteine nachgeahmt werden sollen, noch einen Zusatz von anderen Metalloxyden erhält. **Email.** Email ist ein leichtflüssiges, bleihaltiges Glas. Bei dem sogenannten undurchsichtigen Email wird die Undurchsichtigkeit durch einen Zusatz von Zinnoxyd bewerkstelligt. Auch das Milchglas ist ein in ähnlicher Weise durch Knochenasche undurchsichtig gemachtes Glas. **Farbige Gläser.** Von den farbigen Gläsern, deren Zusammensetzung im allgemeinen die des gewöhnlichen Glases ist, wird das rote gewöhnlich durch einen Zusatz von Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Gold, das gelbe durch Antimon- oder Uranoxyd, das grüne durch Kupferoxyd oder Chromoxyd, das blaue und violette durch Kobaltoxydul und Braunstein (Mangansuperoxyd) erzeugt.

Man unterscheidet zwischen leicht und schwer schmelzbarem Glase. Die bleihaltigen Gläser sind die am leichtesten schmelzbaren; deshalb und weil dieselben das Licht sehr stark brechen, finden diese Gläser vorzugsweise in der Optik Anwendung. Von den gewöhnlichen weifsen

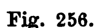


Fig. 256.



Offener Glashafen.

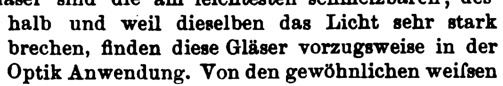
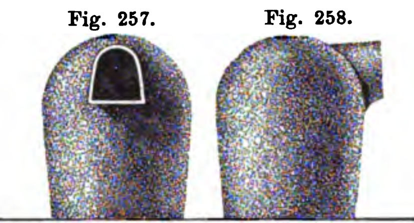


Fig. 257. Fig. 258.



Geschlossene Glashäfen.

Gläsern ist das sogenannte Natronglas leicht schmelzbar, das böhmische Kaliglas dagegen das am schwierigsten schmelzbare, und es ist daher letzteres dem Chemiker, wo es sich um die Anwendung von Glasröhren, Retorten und dergleichen handelt, die längere Zeit einer starken Hitze ausgesetzt werden sollen, ganz besonders unentbehrlich. Auch durch Verwendung von Baryum- und von Zinksilikat sind neuerdings Fortschritte in der Herstellung von schwer löslichen Gebrauchsgläsern gemacht worden. Borsäurehaltige Gläser (S. 380) sind sehr widerstandsfähig gegen Temperaturschwankungen (Jenaer Geräteglas); das durch ein Borglasprisma erzeugte Sonnenspektrum zeigt blau gegen rot verkürzt. Umgekehrt wie die Borsäure wirkt Fluor, Kalium, Natrium auf die optischen Eigenschaften des Glases (achromatische Linsenkombinationen).

Die gewöhnlichen Materialien zur Glasfabrikation sind Quarz oder Sand (Kieselerde), Pottasche, Soda oder Glaubersalz, — und Marmor, Kreide oder Kalkstein (Kalk). Bei der Verfertigung des Bleiglases wird dem Glassatze Bleioxyd zugesetzt. Diese Substanzen werden in bestimmten, je nach der Natur des zu erzielenden Glases wechselnden Verhältnissen innig gemengt und als sogenannter Glassatz in den Glashäfen (Figur 256 bis 258) auf den Glashütten zusammengeschmolzen. Es entsteht eine flüssige Masse, welche beim Erkalten alle Grade der Weichheit durchläuft, so dafs sie sich giefsen oder durch Blasen in jede beliebige Form bringen läfst. Die aus Glas gefertigten Gegenstände werden durch Giefsen oder durch Blasen in die gewünschte Form gebracht. Bei der Fabrikation des weifsen Glases wird dem Glassatze ein Oxydationsmittel, etwas Mangansuperoxyd, Salpeter oder

Arsenik zugesetzt, um das grün färbende Eisenoxydulsilikat in helleres Eisenoxydsilikat zu verwandeln.

Geschichte des Glases.

Das Glas ist bereits seit den ältesten Zeiten bekannt; der Aufschwung der Glasfabrikation und seine allgemeine Anwendung datirt aber erst aus dem 16. Jahrhundert, wo in Venedig auf der Insel Murano noch heute bestehende Glashütten entstanden.

Schlufsbemerkungen über die alkalischen Erden.

Erkennung und Scheidung der alkalischen Erden.

Die alkalischen Erden sind dadurch gekennzeichnet, dafs ihre Salze nicht durch Ammoniak, wohl aber durch Ammoniumkarbonat bei Gegenwart von Ammoniak niedergeschlagen werden, in Form unlöslicher Karbonate. Sie werden als Sulfate zur Wägung gebracht; die Unlöslichkeit des Baryumsulfats gestattet, wenn man in verdünnter Lösung arbeitet, die Trennung des Baryums von dem Calcium sehr wohl; will man aber auch auf das seltene Strontium Rücksicht nehmen und alle drei alkalischen Erden neben einander bestimmen und erkennen, so führt man sie am besten in die Karbonate über, löst diese in Essigsäure und fällt durch Kaliumdichromat das in Wasser und Essigsäure ganz unlösliche gelbe Baryumchromat, welches direkt gewogen werden kann. Aus dem Filtrat fällt Schwefelsäure beim längeren Stehen Strontiumsulfat, welches an seiner hochroten Flammenreaktion leicht erkannt wird; Gyps bleibt in Lösung, falls die Menge des vorhandenen Calciums nicht gar zu grofs und die Lösung gar zu konzentrirt war. Schliefslich fällt man den Kalk durch Ammoniumoxalat und bringt ihn nach starkem Glühen als Oxyd zur Wägung. Viel weniger exakt ist die noch vielfach übliche Trennung durch Behandlung der Chloride, dann der Nitrate mit Weingeist, bei welcher das Strontium, wenn es, wie gewöhnlich, nur in kleinen Mengen vorhanden ist, regelmäfsig übersehen wird.

Spektra der Erdalkalien.

Ein wichtiges Hülfsmittel für die Erkennung und Unterscheidung der Alkalierdmetalle ist ihr Verhalten in der Bunsenflamme, wobei sie charakteristische, schon mit blofsem Auge leicht unterscheidbare Farbenreaktionen liefern. Liegen die alkalischen Erden in Gestalt ihrer unlöslichen und sehr schwer flüchtigen Sulfate vor, so befeuchtet man

Wellenlängen der Spektrallinien der Erdalkalimetalle.

Calcium.

650, 646 Linien.
646—616 Bande.
616 sehr helle, glänzende Linie.
616—559 heller Lichtschein.
559 sehr helle, glänzende Linie.
423 scharfe Linie.

Strontium.

655 gröfste Helligkeit einer nach beiden Seiten abnehmenden Bande.
641, 639 Linien.
639—613 fünf Banden.
604—600 glänzende Helligkeit eines nach beiden Seiten abnehmenden Lichtscheines.
461 scharfe Linie.

Baryum.

650 nach links an Helligkeit allmählich abnehmende Bande.
620 gröfste Helligkeit einer Bande.
554 sehr helle, scharfe, glänzende Linie.
554—493 drei nach rechts an Helligkeit stark zunehmende Banden.
493 scharfe Linie.

Indium.

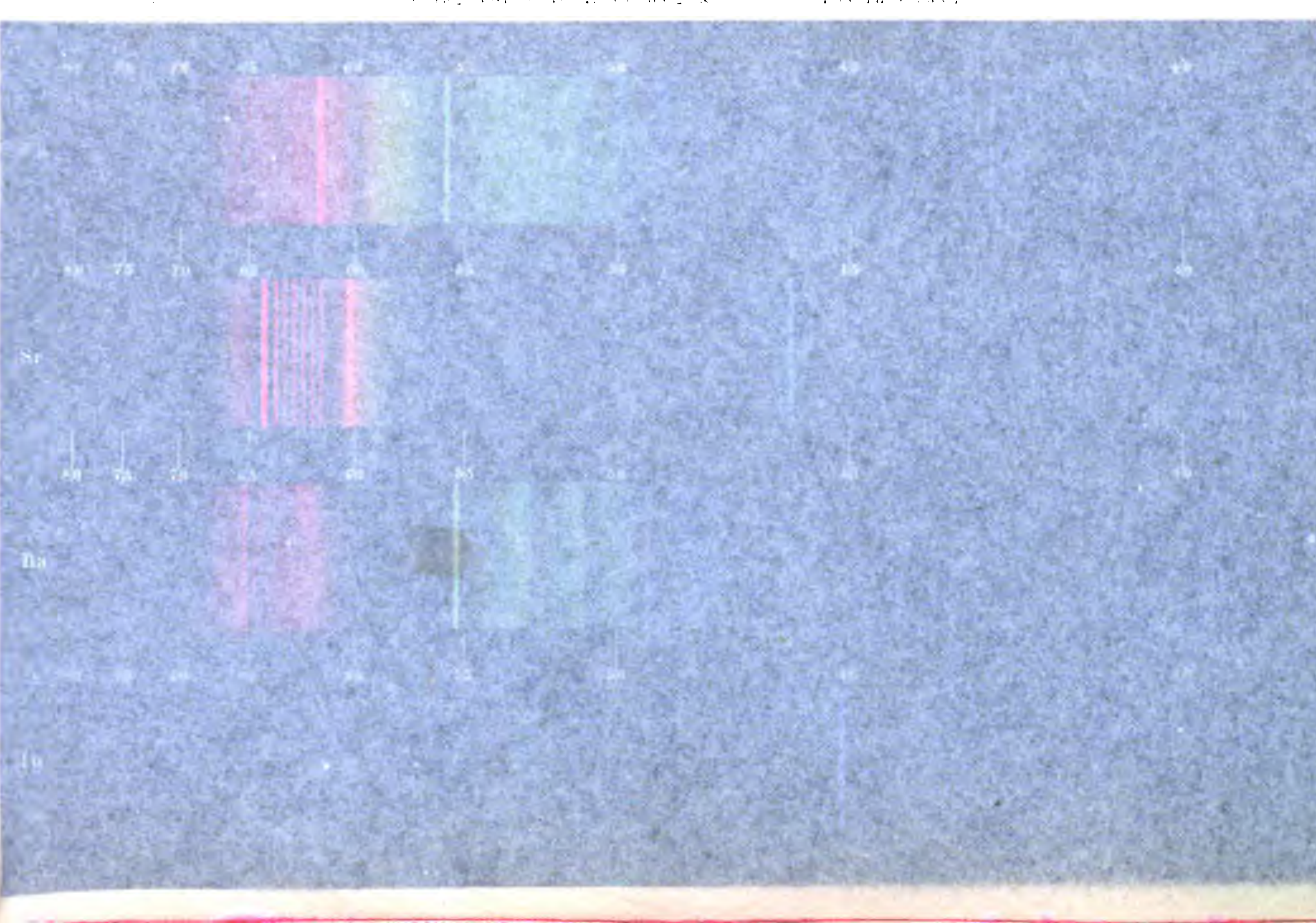
451, 410 scharfe Linien.

Spektra der Erdalkalien.

Taf. II.

Zu Seite 5[illegible] von Erdmann, Lehrbuch der [illegible]anischen Chemie. 2. Aufl.

Verlag von Friedr. Vieweg & [illegible] Braunschweig.



die Probe vor der Prüfung mit Salzsäure. Calcium giebt eine gelbrote, Strontium eine hochrote, Baryum eine grüne Flamme. Im Spektralapparate erhält man die auf beistehender Tafel IV wiedergegebenen Bilder, den alkalischen Erden ist hier noch das Spektralbild des Indiums zugesellt, welches erst später besprochen werden kann, da das Indium zu der Gruppe des Aluminiums gehört.

Geschichtliches.

Die Verbindungen des Calciums, namentlich das Karbonat und Sulfat, waren seit den ältesten Zeiten bekannt; das Karbonat wurde auf Ätzkalk verarbeitet, zur Kaustizirung der Alkalien benutzt und z. B. bei den römischen Bauten ganz allgemein als Mörtel verwandt, in Mischung mit Quarzsand, welcher im Laufe der Jahrtausende zur Bildung erheblicher Mengen von Calciumsilikat Veranlassung gegeben hat, was die Härte dieser uralten Mörtelmassen noch erhöht. Auf die Barytverbindungen wurde man am Anfange des 17. Jahrhunderts besonders aufmerksam, nachdem der Schuhmacher Casciorolus in Bologna 1602 durch Reduktion des Schwerspats selbstleuchtendes Schwefelbaryum (*Lapis solis*, Bologneser Leuchtstein) dargestellt hatte; das Baryumsulfat machte den Hüttenleuten viele Schwierigkeiten, welche in dem specifisch schweren Minerale ein Metall witterten, aber ihre Schmelzkünste vergebens anwandten. Erst durch Scheele wurden die Barytsalze 1774, durch Klaproth die Strontiumsalze 1793 genauer charakterisirt; im Jahre 1808 versuchte Davy die entsprechenden Metalle elektrolytisch abzuscheiden, aber erst Bunsen gelang es 1855, alle drei Alkalierdmetalle auf diesem Wege in annähernd reinem Zustande zu erhalten.

Physiologische Wirkungen der Erdalkalien.

Bei den physiologischen Wirkungen, die durch Erdalkaliverbindungen veranlaſst werden können, sind die mechanischen Belästigungen, welche durch Aufnahme groſser Mengen unlöslicher Salze (Schwerspat, Gyps) hervorgerufen werden, und ebenso die lokalen Ätzwirkungen, welche die alkalischen Oxyde und Hydroxyde verursachen, von den specifischen Giftwirkungen wohl aus einander zu halten. In erheblichem Grade kommen giftige Eigenschaften nur den Baryumsalzen zu, welche digitalisähnliche Wirkungen erzeugen (Gegengift: Natriumsulfat); unter besonderen Umständen können aber nach Lippmann auch die sonst als unschädlich geltenden Strontiumsalze Krankheitserscheinungen bei Menschen und Tieren hervorrufen, wobei auſserordentlich groſse Verschiedenheit hinsichtlich der individuellen Empfindlichkeit bemerkbar wird. Zweifellos giftig sind auch diejenigen der organischen Chemie angehörenden zweisäurigen Basen, welche, wie das Diamid (S. 192), das Phenylendiamin, Benzidin, Tolidin, Anisidin, zwei Amidogruppen $-NH_2$ enthalten. Alle diese Basen sind durch die Schwerlöslichkeit ihrer Sulfate ausgezeichnet und erinnern speciell an das Baryum auch darin, daſs ihre Chloride meist in Alkohol sowie in überschüssiger Salzsäure sehr schwer löslich sind. Manche Menschen besitzen gegen diese Basen eine ähnliche Idiosynkrasie, wie sie bezüglich der Strontiumverbindungen beobachtet worden ist, während andere dagegen wenig empfindlich sind.

Organische Analoga der alkalischen Erden: Diamid, Phenylendiamin, Benzidin.

Salze des Hydrazins.

Von den Salzen des Hydrazins N_2H_4 ist das Hydrazinsulfat $N_2H_6SO_4$ besonders charakteristisch; seine Darstellung ist bereits beschrieben (S. 192).

Stickstoffdiammonium.

Das stickwasserstoffsaure Salz des Hydrazins N_5H_5 führt den Namen Stickstoffdiammonium und wird erhalten durch Zugeben von Hydrazinhydrat zu konzentrirter wässeriger Stickwasserstoffsäure bis zur stark alkalischen Reaktion. Es krystallisirt beim Verdunsten im Vakuum in zollgrofsen, glasglänzenden Prismen, welche an der Luft leicht zerfliefsen, aber auch in diesem Zustande beim schnellen Erhitzen oder durch Berühren mit einem weifsglühenden Draht heftig explodiren.

III. Gruppe:

Magnesiumgruppe.

Von den alkalischen Erden leitet das Calcium bereits hinüber zu einer anderen Gruppe zweiwertiger Metalle, welche sich von den alkalischen Erden dadurch unterscheiden, dafs ihre Hydroxyde weniger beständig, ihre Oxyde weniger ätzend und ihre Sulfate leichter löslich sind. Diese Metalle, welche sich an das Magnesium anschliefsen, sind gegen Wasser und Luft viel beständiger, als die Erdalkalimetalle; die Gruppe wird von folgenden fünf Elementen gebildet:

Magnesium, Zink, Cadmium, Quecksilber, Beryllium.

Von diesen Metallen schliefst sich das Magnesium am engsten an die alkalischen Erden an; Zink, Cadmium und Quecksilber sind schwere, aber leicht destillirbare Metalle, während das nichtflüchtige Beryllium wieder den Uebergang zu der Gruppe der Erden bildet, die sich an die Thonerde anschliefsen.

Magnesium, Mg.

Synonyma: *Metall der Talkerde*; Магній (*magni*, *russ.*).

Atomgewicht Mg = 24,10. Specifisches Gewicht 1,75.

Vorkommen.

Die Hauptverbindungen, in denen das Magnesium in der Natur vorkommt, sind Magnesit, Dolomit und Carnallit; letzterer dient zur Darstellung des Metalles, welche neuerdings in etwas gröfserem Mafsstabe technisch ausgeführt wird.

Darstellung.

Der Carnallit wird entwässert und in einem eisernen Tiegel geschmolzen, wobei als Anode ein Kohlenstab dient, der Tiegel selbst aber als Kathode. Die Schmelze, die zunächst die Zusammensetzung $MgKCl_3$ besitzt, scheidet so lange Magnesiummetall an der Kathode und Chlorgas an der Anode ab, bis sie sich zu sehr mit Chlorkalium (oder mit dem den natürlichen Carnallit verunreinigenden Chlornatrium) anreichert; man trägt, da wasserfreies Chlormagnesium ein nur äufserst schwierig und kostspielig herzustellender Körper ist, weiter entwässerten Carnallit in die Schmelze ein und unterbricht schliefslich die Operation, wenn sich Kaliumsubchlorür (S. 488) zu bilden beginnt.

Eigenschaften.

Magnesium ist ein silberweifses Metall von ausgezeichnetem Metallglanze, duktil und hämmerbar. Es schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit

aufserordentlicher Lichtentwickelung zu Magnesiumoxyd. Ein Magnesiumdraht, in den Saum der Flamme der Bunsen'schen Gaslampe gehalten, brennt mit einem weifsen Lichte, welches so blendend ist, dafs es das Auge nicht zu ertragen vermag. Die Leuchtkraft der Sonne ist zwar noch immer 524 mal gröfser, wie jene des Magnesiumlichtes, aber an chemisch wirksamen Strahlen übertrifft sie letzteres nur um das Fünffache. Mit Chlor vereinigt sich das Magnesium auch unter Feuererscheinung. An trockener Luft verändert es sich wenig und ist überhaupt weniger oxydabel, als die vorhergehenden Metalle. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, oder wenigstens kaum merklich. Wasser von $+30^0$ zersetzt es unter Wasserstoffentwickelung, aber nicht sehr energisch. Bei 100^0 aber geht diese Zersetzung sehr lebhaft von statten. Auf Chlorwasserstoffsäure geworfen, entzündet es sich, indem es sich unter Wasserstoffentwickelung in Chlormagnesium verwandelt. Von verdünnten Säuren wird es oxydirt und aufgelöst.

Verwendung.

Das Magnesium findet in Form von Magnesiumpulver und Magnesiumband eine beschränkte Anwendung in der Feuerwerkerei und Photographie; der jährliche Konsum beträgt aber für diese Zwecke nur einige Tausend Kilogramm. Es erzielt gegenwärtig einen Preis von etwa 20 Mark pro Kilogramm, welcher aber voraussichtlich sehr rasch sinken wird, sobald man Veranlassung hat, das Magnesium in gröfserem Mafsstabe darzustellen, z. B. für Magnalium (vergl. bei Al). Aufserordentlich brauchbar ist das Magnesium als Reduktionsmittel für die pyrochemischen Zwecke des Laboratoriums; wir haben es nach dieser Hinsicht bereits sehr vielfach angewandt (vergl. S. 375, 397, 453, 459, 495, 517); ebenso als Absorptionsmittel für Stickgas (S. 214).

Geschichtliches.

Davy stellte die ersten Versuche zur Isolirung des Magnesiums an; rein wurde es aber erst von Liebig und Bussy erhalten. Bunsen ermittelte die Bedingungen seiner Reindarstellung auf elektrolytischem Wege (1852).

Verbindungen des Magnesiums mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Oxyde des Magnesiums.

Ein Magnesiumsuboxyd von unbekannter Zusammensetzung wird als schwarze, in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwickelung lösliche Masse beschrieben; beständig ist nur das Magnesiumoxyd, $MgO = 40,08$, welches in der Natur als seltenes Mineral, Periklas, in Oktaëdern von der Härte 6 und dem specifischen Gewicht 3,67 vorkommt, in viel gröfseren und schöneren Krystallen aber als Nebenprodukt der Salzsäuredarstellung aus Chlormagnesium in Neu-Stafsfurt erhalten wird. Technische Verwendung findet die durch Glühen von Magnesiumhydroxyd oder von Magnesiumkarbonat erhaltene *Magnesia usta*, ein feines, weifses, voluminöses Pulver, welches nur in den höchsten Hitzegraden schmilzt, geschmack- und geruchlos und beinahe unlöslich in Wasser ist. Es reagirt, auf nasses, gerötetes Lackmuspapier gelegt,

Magnesia.

schwach alkalisch und vereinigt sich mit Säuren zu den Magnesiumsalzen; aus der Luft zieht es Kohlensäure an.

Magnesiumsuperoxyd.

Magnesiumsuperoxyd MgO_2 bildet sich beim Eintragen eines Gemenges von Natriumsuperoxyd mit Bittersalz in Wasser und findet technische Anwendung in der Bleicherei, da es nach den Untersuchungen von Prud'homme beständiger ist, als das sehr zersetzliche Natriumsuperoxyd.

Magnesiumwasserstoff.

Magnesiumwasserstoff MgH bildet sich langsam und unvollständig beim Erhitzen eines Gemisches von Magnesium und Magnesia im Wasserstoffstrome; es ist eine fast weifse Masse, welche sich schon mit kaltem Wasser langsam zersetzt und beim Erhitzen sich leicht entzündet.

Magnesiumhydroxyd.

Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2 = 57,86$ findet sich als Brucit in hexagonal-rhomboëdrischen Krystallen, sowie in asbestartiger Form als Nemalith und wird künstlich durch Fällen von Magnesiumsalzlösungen mit überschüssiger Natronlauge dargestellt, löst sich etwa in 50000 Teilen Wasser, zeigt aber trotz dieser geringen Löslichkeit alkalische Reaktion. Bei Gegenwart von Salzen, namentlich Ammoniumsalzen, ist es viel leichter löslich.

Verbindungen des Magnesiums mit den übrigen Metalloiden.

Stickstoffmagnesium.

Durch Einwirkung von Stickstoffgas auf Magnesium in der Rotglut bildet sich Stickstoffmagnesium Mg_3N_2, eine grünlichgelbe, amorphe Masse, welche in feuchter Luft in Magnesiumoxyd und Ammoniak zerfällt, und mit Wasser dieselbe Zersetzung unter sehr starker Wärmeentwickelung erleidet. Mit verdünnten Säuren liefert es Magnesium- und Ammoniumsalze. Durch Kohlensäure und Kohlenoxyd wird es in Magnesiumoxyd und Cyan verwandelt.

Salpetersaure Magnesia.

Salpetersaures Magnesium (Magnesiumnitrat, Salpetersaure Magnesia) $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$ krystallisirt nur aus sehr konzentrirten Lösungen in rhombischen Säulen und Nadeln von scharf bitterem Geschmack. Die Krystalle schmelzen bei 90° und verlieren beim Erhitzen nicht nur Krystallwasser, sondern auch Salpetersäure. 100 g seiner bei 18° gesättigten wässerigen Lösung enthalten $42^1/_3$ g wasserfreies Salz (Funk).

Schwefelmagnesium.

Beim Erhitzen von Magnesium mit Schwefel, von Chlormagnesium mit Zinnsulfür oder von Stickstoffmagnesium im Schwefelwasserstoffstrome bildet sich fleischrotes oder gelbgraues, im elektrischen Ofen schmelzbares Magnesiumsulfid MgS, welches sich mit Wasser unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Mischung von Magnesiumhydroxyd mit Wasser, so bildet sich eine Lösung, welche Magnesiumsulfhydrat $Mg(SH)_2$ enthält, aber bereits beim Kochen allen Schwefelwasserstoff wieder verliert. Daher entwickeln die Schwefelverbindungen des Baryums, Strontiums, Calciums beim Kochen mit Chlormagnesium Schwefelwasserstoff, indem Magnesiumhydroxyd ausfällt, wovon man bei der technischen Darstellung des Chlorbaryums Nutzen zieht.

Magnesiumsulfat.

Magnesiumsulfat kommt in der Natur namentlich als Kieserit $MgSO_4 + H_2O$ in monoklinen Krystallen vor, die in Chlor-

natriumlösungen ganz unlöslich sind. Durch diese Eigenschaft lassen sich die Kieseritkrystalle von den Kalisalzen scheiden, während sie von dem begleitenden Steinsalz mechanisch getrennt werden können. Der durch Schlämmen gereinigte Krystallbrei wird in Ziegel geformt, die nach dem Trocknen in den Handel kommen. Durch stundenlanges Kochen mit Wasser kann der Kieserit aufgeschlossen werden. Die so erhaltene Lösung, welche einen bitteren Geschmack besitzt, hat vollkommen andere Eigenschaften, als das Ausgangsmaterial; erst bei starker Konzentration krystallisirt daraus ein leicht lösliches, rhombisch-hemiëdrisches Salz von der Zusammensetzung $MgSO_4 + 7H_2O$, das **Bittersalz**, welches wegen seiner purgirenden Wirkung namentlich in England in grofsen Massen genossen wird und auch zu Appreturzwecken Verwendung findet. Beim Erhitzen auf 150° verliert das Salz 6 Moleküle Krystallwasser, den Rest aber erst bei einer Temperatur von 200°. Läfst man schwefelsaures Magnesium aus wässeriger Lösung bei + 30° krystallisiren, so krystallisirt es mit nur 6 Molekülen Krystallwasser in anderer Krystallform.

Kieserit.

Magnesiumsulfat ist ein Bestandteil der sogenannten **Bitterwasser**. Die bekanntesten derartigen Mineralquellen sind die von **Epsom** in England (daher auch der Name **Epsomer Salz**), **Saidschütz**, **Sedlitz** und **Püllna** in Böhmen. Es findet sich ferner im Meerwasser, in der Mutterlauge der Salzsolen, und wittert endlich aus manchen Mauern und Gesteinen als sogenanntes **Haarsalz** aus. Die Mutterlauge mancher Salzsolen ist so reich an schwefelsaurem Magnesium, dafs sie als künstliches Bitterwasser in den Handel gebracht und ärztlich angewendet wird. Derartige künstliche Bitterwasser sind das **Friedrichshaller** und das **Kissinger**.

Bitterwasser.

Ein **Kaliummagnesiumsulfat** $K_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$ kommt in der Natur monoklin als **Schönit** vor und bildet das wichtige Ausgangsmaterial für die Darstellung des Kaliumsulfats (S. 487). Da aber die natürlich vorkommenden Schönitmengen für diese Fabrikation bei weitem nicht ausreichen, so stellt man den Schönit, welcher bereits beim Abdampfen der Mutterlaugen von Meerwasser und von Salzsolen (in Lüneburg, Schönebeck, Kissingen) wiederholt beobachtet worden war, künstlich aus **Kainit** dar. Der Kainit $K_2SO_4 + MgSO_4 + MgCl_2 + 6H_2O$ ist ein Umwandlungsprodukt des Carnallits $KMgCl_3 + 6H_2O$, welches seine Entstehung der Einwirkung sulfathaltiger Sickerwässer verdankt; er wird in ziemlich grossen Massen aus unseren Kalisalzlagern gefördert und zum gröfsten Teile direkt zu landwirtschaftlichen Zwecken verwendet. Ein erheblicher Teil wird aber auf Kaliumsulfat verarbeitet, zu welchem Zwecke man den Kainit zuerst in Schönit umwandelt. Dies kann z. B. nach **Precht** in der Weise geschehen, dafs man den Kainit in einem rotirenden Siebcylinder bei etwa 3 Atmosphären Druck mit Magnesiumsulfatlauge aufschliefst: es bilden sich kleine Kryställchen eines neuen Doppelsalzes, des neuerdings auch bergmännisch gewonnenen regulär-tetartoëdrischen **Langbeinits** $K_2SO_4 + 2MgSO_4$, welche leicht mechanisch isolirt werden können und beim Anrühren mit Wasser in Schönit übergehen, indem sich andererseits eine Bittersalzlauge bildet, welche wieder zum Aufschliefsen von Kainit Verwendung findet. Der Schönit besitzt die Konstitution

Kaliummagnesiumsulfat.

Schönit.

Kainit.

Langbeinit.

$$K\text{-}SO_4\text{-}Mg\text{-}SO_4\text{-}K + 6H_2O$$

und krystallisirt in grofsen, durchsichtigen, harten, monoklinen Krystallen, welche bei 132° alles Krystallwasser verlieren.

Chlor-magnesium.

Zur Darstellung wasserfreien Chlormagnesiums $MgCl_2$ erhitzt man sorgfältig entwässerten Magnesiumammoniumcarnallit zum Glühen:

$$NH_4MgCl_3 = MgCl_2 + NH_4Cl.$$

Darstellung wasserfreien Chlormagnesiums.

500 g krystallisirtes Chlormagnesium wird mit 500 g Salmiak in möglichst wenig Wasser gelöst, filtrirt, in einer Porzellanschale eingeengt und am besten in einer Silberschale zur Trockne gebracht. Die feste Masse wird heiſs zerkleinert und in kleinen Portionen auf Porzellanschalen oder besser Platinschalen (jedes unedle Metall, auch Silber, wird von der Mischung bei höherer Temperatur angegriffen) getrocknet. Diese Operation dauert längere Zeit und ist mit besonderer Sorgfalt auszuführen, da durch das Zurückbleiben selbst ganz geringer Mengen Wasser der Erfolg des Versuches völlig vereitelt wird. Man trockne auf mehreren Gasöfen gleichzeitig und regulire die Flammen derartig, daſs ein Entweichen von Chlorammoniumdämpfen nicht stattfindet. Von Zeit zu Zeit zerreibe man die Portionen in einer heiſsen Reibschale, setze dann das Trocknen fort, bis das Produkt ein beim Erhitzen nicht mehr zusammenbackendes Pulver darstellt, und betrachte die Operation erst dann als beendet, wenn eine Probe, im Reagirrohr erhitzt, keine Feuchtigkeit mehr abgiebt und nach dem Verdampfen des Chlorammoniums eine leicht bewegliche, klare, beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrende Flüssigkeit hinterläſst. Dann fülle man das noch heiſse Pulver in einen geräumigen Platintiegel, verschlieſse denselben mit einem gut passenden Deckel und setze ihn in den bereits vorher erhitzten Rössler'schen Ofen. Nach dem Verdampfen des Chlorammoniums nimmt man den Tiegel heraus, füllt ihn von neuem mit dem lockeren Pulver an und setzt das Glühen fort, bis die ganze Masse eingeschmolzen ist. Das erstarrte Chlormagnesium, welches sich leicht aus dem Tiegel herauslösen läſst, ist noch warm in ein gut schlieſsendes Gefäſs einzufüllen.

Das wasserfreie Chlormagnesium bildet in der Hitze eine wasserhelle, leicht bewegliche und sehr flüchtige Flüssigkeit, welche an der Luft wie Phosphorchlorür qualmt und sich mit Spuren von Feuchtigkeit sofort unter Bildung von Salzsäuregas und Magnesiumoxyd (Periklas) zersetzt. Beim Erkalten erstarrt das Chlormagnesium zu einer blätterigen Krystallmasse vom Aussehen des wasserfreien Natriumacetats, welche in Wasser sich unter heftiger Erhitzung auflöst.

Wasserhaltiges Chlormagnesium.

Ganz andere Eigenschaften besitzt das wasserhaltige Chlormagnesium, welches beim starken Eindampfen von Chlormagnesiumlaugen in säulenförmigen Krystallen $MgCl_2 + 6H_2O$ anschieſst. Die Krystalle sind zerflieſslich, schmecken bitter und scharf, verlieren beim Erhitzen Salzsäure und Wasser, und verwandeln sich in ein Gemenge von Magnesiumoxyd und Chlormagnesium. Die Verbindung dient daher zur technischen Darstellung der Salzsäure (S. 280); auſserdem kommen eingedampfte Chlormagnesiumlaugen als weiſse, krystallinische Massen mit 45 bis 46 Prozent $MgCl_2$ in Mengen von etwa 15000 bis 20000 Tonnen jährlich von Staſsfurt-Leopoldshall aus in den Handel und dienen namentlich in den Baumwollspinnereien als Ersatz für Öl, denn konzentrirte Chlormagnesiumlösungen haben eine ölige Beschaffenheit und machen den Baumwollfaden geschmeidig. Hinsichtlich ihres Gefrierpunktes verhalten sich die Chlormagnesiumlösungen analog den Chlorcalciumlösungen (S. 530).

Chlormagnesium ist ein Bestandteil des Meerwassers, der Salzsolen und vieler Mineralquellen. Es kommt mit Chlorkalium verbunden als Carnallit $KMgCl_3 + 6H_2O$ (vergl. auch die Statistik auf S. 480), mit Chlorcalcium als Tachhydrit $CaMg_2Cl_6 + 12H_2O$, endlich mit Magnesiumborat als Boracit oder Stafsfurtit in den Stafsfurter Salzlagern vor.

Carnallit. Tachhydrit. Stafsfurtit.

Eine noch gröfsere Verwandtschaft zum Chlormagnesium als das Chlorkalium besitzt das Chlorammonium, und namentlich das Chlorrubidium, welches unter lebhafter Erhitzung mit Chlormagnesiumlösungen unter Bildung von Rubidiumcarnallit $RbMgCl_3 + 6H_2O$ reagirt. Rubidiumcarnallit und Ammoniumcarnallit sind Begleiter des gewöhnlichen Carnallits und reichern sich in dem bei Darstellung von Chlorkalium (S. 487) aus den Mutterlaugen gewonnenen künstlichen Carnallit an.

Brom- und Jodmagnesium, deren allgemeiner Charakter jener des Chlormagnesiums ist, verdienen als Bestandteile des Meerwassers, der Salzsolen und gewisser jod- und bromhaltiger Mineralquellen Erwähnung.

Brom- und Jodmagnesium.

Die Phosphate des Magnesiums ähneln in ihren Eigenschaften denjenigen des Calciums, welche sie in der Natur begleiten. Charakteristisch ist das Ammoniummagnesiumphosphat $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$, welches aus chlorammoniumhaltigen, ammoniakalischen Magnesiumsalzlösungen durch Ammoniumphosphat oder Natriumphosphat als schwer lösliches Krystallpulver gefällt wird und als Struvit im Guano in hemimorphen, rhombischen Krystallen natürlich vorkommt, welche das specifische Gewicht 1,7 und annähernd die Härte 2 zeigen.

Magnesiumphosphate.

Ein Magnesiumcarbid MgC_2 läfst sich durch Glühen von Magnesium im Benzoldampf als schwarze, brüchige Masse erhalten.

Kohlenstoffmagnesium.

Magnesiumkarbonat $MgCO_3$ kommt als Magnesit in derben Massen oder als Magnesitspat in hexagonalen Krystallen natürlich vor. Durch Fällung von Magnesiumsulfat mit kohlensaurem Natrium oder Kaliumkarbonat erhält man einen weifsen Niederschlag, der nach dem Trocknen die *Magnesia alba*, ein Gemenge von Magnesiumkarbonat und Magnesiumhydroxyd, darstellt. Ein Dikarbonat scheint nur bei grofsem Kohlensäureüberschufs in wässeriger Lösung zu existiren. Wird die *Magnesia alba* in Wasser suspendirt und Kohlendioxydgas durchgeleitet, so scheidet sich beim Stehen der abfiltrirten Lösung Magnesiumkarbonat mit 3 Molekülen Krystallwasser in Prismen aus.

Magnesit.

Dieses grofskrystallinische, wasserhaltige Magnesiumkarbonat, welches in trockenem Zustande leicht verwittert, aber als Paste Monate lang haltbar ist, besitzt die Eigenschaft, Chlorkaliumlösungen bei Gegenwart überschüssiger Kohlensäure unter Druck zu zersetzen und dient daher zur Darstellung des für die Pottaschefabrikation (S. 490) wichtigen Kaliummagnesiumkarbonats $K\text{-}CO_3\text{-}Mg\text{-}CO_3\text{-}H + 4H_2O$. Dieses Salz bildet trikline, in Wasser und selbst in verdünnten Säuren schwer lösliche Krystalle; Ammonium und Rubidium bilden merkwürdiger Weise nicht so beständige Magnesiumkarbonatdoppelsalze.

Magnesiumkaliumkarbonat.

Calciummagnesiumkarbonat $CaMg(CO_3)_2$ von der Konstitution

Calciummagnesiumkarbonat.

$$CO_3 \langle {}^{Ca}_{Mg} \rangle CO_3$$

findet sich in der Natur in stumpfen Rhomboedern krystallisirt als Bitterspat und ist der wesentliche Bestandteil der unter dem Namen Dolomit bekannten Gesteinsart.

Silicium-magnesium.

Siliciummagnesium $SiMg_2$ bildet sich beim Erhitzen von Quarzsand mit überschüssigem Magnesium und dient zur Darstellung von Siliciumwasserstoff (S. 466).

Kieselsaures Magnesium.

Kieselsaures Magnesium bildet mehrere wichtige Mineralien. Von diesen sind zu nennen: Olivin Mg_2SiO_4; Serpentin $Mg_3Si_2O_7 + 2H_2O$; ferner Meerschaum, Talkschiefer, Topfstein, Speckstein. Letzterer findet mannigfache Anwendung als Putz- und Polirpulver, sowie zur Verfertigung von Gasbrennern.

Magnesia-Doppelsilikate.

Magnesium-Doppelsilikate finden sich im Mineralreiche ziemlich häufig. Kieselsaures Calcium-Magnesium ist in verschiedenen Verhältnissen der wesentliche Bestandteil der Augite und Hornblenden. Auch der Asbest gehört hierher; er schmilzt je nach seiner Zusammensetzung bei 1200 bis 1600° (van der Bellen). Asbestmörtel kommt neuerdings als schalldichte, ziemlich wärmedichte und ganz feuersichere Wandverkleidung in Aufnahme.

Zink, Zn.

Synonyma: Zinc (franz. und engl.); Цинкъ *(Zink, russ.).*

Atomgewicht Zn = 64,91. Specifisches Gewicht 7,0 bis 7,2. Schmelzpunkt 420°, Siedepunkt etwa 930°. Dampfdichte 2,36. Molekulargewicht Zn = 64,91.

Vorkommen und Gewinnung.

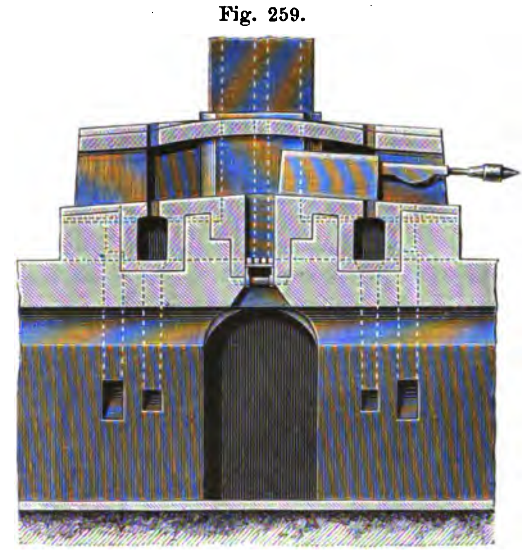
Die wichtigsten Zinkerze sind Galmei und Zinkblende; aufserdem begleitet das Zink das Eisen, z. B. in den westfälischen Kiesen. Zur Darstellung chemisch reinen Zinks wird aus den abgerösteten Kiesen, die durch ihren Zinkgehalt an sich für den Eisenhüttenbetrieb unbrauchbar sind, das Zinkoxyd nach verschiedenen Methoden extrahirt und so als Nebenprodukt eine reine Chlorzinklösung dargestellt, die nach Abscheidung aller übrigen Metalle (z. B. Thallium) elektrolysirt wird (S. 270). Organische Verunreinigungen, wie sie z. B. den aus den Rückständen der Benzidinfabrikation gewonnenen Zinklaugen anhaften, verhindern selbst in kleinen Mengen die elektrolytische Ausfällung des Zinks. In weniger reinem Zustande wird das Metall durch den Zinkhüttenbetrieb (Fig. 259) gewonnen, der im wesentlichen in einer Destillation seiner oxydhaltigen Erze (Galmei und geröstete Zinkblende) mit Kohle als Reduktionsmittel besteht. Das hüttenmännisch gewonnene Zink enthält stets Arsen.

Eigenschaften.

Das Zink besitzt eine bläulichweifse Farbe und vollkommenen Metallglanz, hat ein grofsblätterig-krystallinisches Gefüge, und ist in gewöhnlicher Temperatur ziemlich spröde; wird es über 100° erhitzt, so wird es völlig geschmeidig, so dafs es sich zu Blechen auswalzen und zu Drähten ausziehen läfst. Bei 200° aber wird es wieder so spröde, dafs es sich pulvern läfst. Bis auf 420° erhitzt, schmilzt es

und in heller Rotglühhitze verwandelt es sich in Dampf, ist also destillirbar. An der Luft verliert es seinen Metallglanz und wird grau, indem es sich oberflächlich oxydirt. Unter Zutritt der Luft bis zum Sieden erhitzt, verbrennt es mit weifsem Lichte zu Zinkoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht, wohl aber in höherer; sehr leicht bei Gegenwart von Säuren, in denen es sich auflöst. Auch in heifser Kalilauge ist es unter Wasserstoffgasentwickelung löslich, namentlich bei Gegenwart von Eisen. Das Atomgewicht des Zinks bestimmten Morse und Arbuckl 1898 zu 64,98; als Mittelwert aller vertrauenswürdigen Bestimmungen nehmen wir Zn = 64,91.

Fig. 259.



Schlesischer Zinkofen.

Verwendung.

Das Zink findet als Zinkblech eine ausgedehnte und vielseitige Verwendung, auch als Schiffsbeschlag; ferner dient es für den Kunstgufs, zur Bleientsilberung nach Parkes, für elektrische Batterien und zur Herstellung von Legirungen (Messing, Muntzmetall, Rotgufs, Kupfermünzlegirung). Der bei der Destillation des Zinks abfallende Zinkstaub dient als Anstrichfarbe (namentlich zum Schutze des Eisens) und als energisches Reduktionsmittel (Darstellung von Benzidin, Indigoküpe). Man bestimmt seinen Gehalt durch Titration mit Jodlösung in wässeriger Suspension.

Geschichtliches.

Nachdem fast drei Jahrhunderte lang der oberschlesische Galmei direkt zur Messingfabrikation verwendet und hierzu gröfstenteils nach Schweden ausgeführt worden war, ohne dafs man Zink hüttenmännisch produzirte, erfand Ruberg in den letzten Jahren des achtzehnten Jahrhunderts in Wessola die Zinkfabrikation aus Ofenbruch und Galmei. Die Produktion an metallischem Zink beträgt in Oberschlesien gegenwärtig gegen 100000 t, in ganz Deutschland etwa 150000 t, in Belgien 95000 t, in den Vereinigten Staaten 70000 t. Im September 1900 betrug der Preis 39 Mark für 100 kg.

Zinkoxyd.

Das Zinkoxyd, $ZnO = 80,79$, ist ein Bestandteil des Rotzinkerzes und findet sich zuweilen im Mauerwerk der Hohöfen in blafsgelben, glänzenden Krystallen. Man stellt es durch Erhitzen des Metalles an der Luft dar. Das durch Verbrennen des Zinks auf diese Weise erhaltene Oxyd hiefs früher *Lana philosophica*, seiner wolligen Beschaffenheit wegen; in der Pharmacie wird es *Flores Zinci* genannt.

Es bildet ein neutrales, in der Kälte weifses, in der Hitze gelbes, in Wasser unlösliches Pulver, welches als Zinkweifs zu Ölfarbenanstrichen verwendet wird. Das Zinkoxyd ist durch Kohle, nicht aber durch Wasserstoff reduzirbar; es löst sich leicht in verdünnten Säuren.

Zinkhydroxyd. Das Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$ erhält man durch Fällung eines Zinksalzes durch wenig Kalilauge als gallertartigen weifsen Niederschlag, der sich in überschüssiger Kalilauge wieder löst; es verhält sich in dieser Beziehung ähnlich der Thonerde.

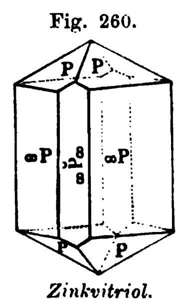
Schwefelzink. Zinkblende. Das Schwefelzink findet sich in der Natur als Zinkblende. Dieses Mineral, welches sich meist auf Erzgängen und Lagerstätten in älteren Gebirgsmassen, von Eisenkies, Kupferkies, Bleiglanz, Quarz und Kalkspat begleitet vorfindet, bildet meist Aggregate wohlausgebildeter Krystalle des tesseralen Systems, die entweder blafsgelb und durchsichtig, meist aber rot, braun bis schwarz gefärbt sind. Auch ein in hexagonalen Krystallen auftretendes Schwefelzink wurde als Mineral aufgefunden und Würtsit genannt. Die Zinkblende oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft nur langsam und ist in Salpetersäure unter Schwefelabsatz löslich. Hexagonal krystallisirtes Schwefelzink erhält man künstlich durch Zusammenschmelzen gleicher Teile von schwefelsaurem Zink, Flufsspat und Schwefelbaryum. Aus neutralen, essigsauren oder ammoniakalischen Zinksalzlösungen fällt Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium das Schwefelzink als weifsen, in Mineralsäuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung löslichen Niederschlag.

Würtzit.

Lithopone. Ein Gemenge von Schwefelzink mit Baryumsulfat wird technisch durch Fällen von Schwefelbaryumlösungen mit Zinksulfat dargestellt und kommt in grofsen Mengen unter dem Namen Lithopone als Anstrichfarbe in den Handel.

Zinksulfat. Das Zinksulfat $ZnSO_4 + 7H_2O$, technisch durch Rösten und Auslaugen von Zinkblende erhalten, bildet grofse, durchsichtige, glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems (Figur 260), von der Form des Bittersalzes, welche beim Erhitzen das Krystallwasser verlieren, bei einer Temperatur von wenig mehr wie 100° schon 6 Moleküle, bei höherer Temperatur auch das letzte. Das Salz schmilzt beim raschen Erhitzen in seinem Krystallwasser und ist in Wasser leicht löslich. Läfst man es aus dieser Lösung bei + 30° krystallisiren, so hält es dann 6 Moleküle Krystallwasser. Mit Alkalisulfaten bildet es gut krystallisirende Doppelsalze, die dem Schönit (S. 543) analog zusammengesetzt sind.

Fig. 260.



Zinkvitriol.

Chlorzink. Das Chlorzink $ZnCl_2$ bildet in wasserfreiem Zustande eine weifse, zerfliefsliche, bei 250° schmelzende Masse; es ist in starker Glühhitze flüchtig und siedet bei 730°. Die wässerige Lösung schmeckt brennend und ekelerregend, und wirkt im konzentrirten Zustande ätzend. Auch in Alkohol ist es löslich. Aus der wässerigen Lösung

krystallisirt es nur schwierig bei niedriger Temperatur mit 1 bis 3 Molekülen Krystallwasser. Es findet zum Imprägniren von Holzschwellen sowie zum Läutern von Öl Anwendung und dient im Laboratorium als wirksames Kondensationsmittel bei der organischen Synthese. Es absorbirt unter Erhitzung grofse Massen von Ammoniakgas; das so entstehende Chlorzinkammoniak dient als Ammoniaküberträger, z. B. bei der Darstellung des Auramins.

Specifisches Gewicht von Chlorzinklösungen.

Prozent $ZnCl_2$	Specifisches Gewicht	Prozent $ZnCl_2$	Specifisches Gewicht
10	1,091	40	1,420
20	1,186	50	1,566
30	1,291	60	1,740

Bromzink, Jodzink.

Bromzink $ZnBr_2$ und Jodzink ZnJ_2 haben dieselbe Löslichkeit wie Chlorzink: 100 g einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung enthalten rund 80 g Salz (Dietz).

Galmei.

Zinkkarbonat $ZnCO_3$ bildet eines der wichtigsten Zinkerze: den Zinkspat oder Galmei. Dieses Mineral kommt entweder derb, oder in glasglänzenden, weifsen, oder weifsgrauen Rhomboëdern krystallisirt vor. Künstlich erhält man kohlensaures Zink durch Fällung eines Zinksalzes mit kohlensaurem Natrium als weifsen Niederschlag, der aber kein reines neutrales kohlensaures Zink, sondern basisch kohlensaures Zink ist, von wechselnder Zusammensetzung. Ein basisches Zinkkarbonat der Formel $CO_3Zn, 2Zn(OH)_2 + H_2O$ kommt als Mineral unter dem Namen Zinkblüte vor.

Basisch-kohlensaures Zink.

Zinkglas.

Kieselsaures Zink kommt im Mineralreiche als Zinkglas oder Kieselzinkspat, aufserdem als Willemit vor (vergl. S. 537).

Cadmium, Cd.

Atomgewicht Cd = 111,08. Specifisches Gewicht 8,6. Schmelzpunkt 320°. Siedepunkt 770°. Dampfdichte 3,9. Molekulargewicht Cd = 111,08.

Vorkommen und Gewinnung.

Cadmium ist ein seltenes Metall, welches sich in Form seines Oxydes als Begleiter der Zinkerze (Schlesien, Derbyshire), ferner als Schwefelcadmium in vielen Zinkblenden, aber auch als selbständiges Mineral vorfindet. Das metallische Cadmium wird als Nebenprodukt bei dem Zinkhüttenbetriebe gewonnen; man erhält es aus den schlesischen Zinkblumen durch Destillation mit Kohle, oder gewinnt es aus den ersten Portionen des fraktionirt destillirten Zinks; auch aus den metallischen Rückständen der Lithoponefabrikation (S. 548).

Eigenschaften.

Die Eigenschaften des Cadmiums sind denen des Zinks so ähnlich, dafs es genügen wird, nur die unterscheidenden Merkmale hervorzuheben. Das Cadmium ist schwerer als Zink, reiner weifs, auch in der Kälte vollkommen geschmeidig, leichter schmelzbar und destillirbar

als Zink. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu braunem Oxyd. Ohne Erwärmung oxydirt es sich an der Luft nicht merklich.

Geschichtliches; Verwendung.

Das Cadmium wurde 1818 gleichzeitig von Stromeyer und Hermann entdeckt; es findet nur in Verbindung mit anderen Metallen eine beschränkte Verwendung (vergl. bei Quecksilber, Aluminium, Zinn).

Cadmiumoxyd.

Cadmiumoxyd CdO ist ein braunes, unschmelzbares und feuerbeständiges Pulver, sein Hydroxyd $Cd(OH)_2$ ist weifs, in Säuren leicht löslich.

Schwefelcadmium. Greenockit.

Schwefelcadmium CdS kommt im Mineralreiche als Greenockit vor, ein sehr seltenes Mineral, welches hexagonale, durchsichtige, diamantglänzende, gelb- bis orangerote Krystalle bildet, die doppelte Strahlenbrechung zeigen. Seine Hauptfundorte sind Bishopton und Kilpatrik in Schottland. Künstlich erhält man Greenockit in hexagonalen Prismen durch Zusammenschmelzen eines Gemenges gleicher Teile von schwefelsaurem Cadmium, Flufsspat und Schwefelbaryum. Durch Fällung einer Cadmiumsalzauflösung mit Schwefelwasserstoff und Trocknen des erhaltenen Niederschlages dargestellt, stellt es eine sattgelbe, in der Malerei angewendete sehr haltbare Farbe dar.

Cadmiumsulfat.

Das in der Augenheilkunde angewandte Cadmiumsulfat $3CdSO_4 + 8H_2O$ ist wesentlich anders zusammengesetzt als Bittersalz und Zinkvitriol und krystallisirt leicht in grofsen Krystallen. Es ist isomorph mit dem Didym- und Yttriumsulfat.

Quecksilber, Hg.

Synonyma: Χυτος αργυρος (chytos argyros, griech.); argentum vivum, Hydrargyrum (lat.); vif-argent, mercure (franz.); quicksilver, mercury (engl.); Ртуть *(rtutj, russ.).*

Atomgewicht Hg = 198,5. Specifisches Gewicht 13,595 bei 0°. Schmelzpunkt — 39,4°, Siedepunkt + 357°. Dampfdichte 6,98. Molekulargewicht Hg = 198,5.

Vorkommen.

Gediegenes Quecksilber kommt in der Natur als sogenanntes Jungfernquecksilber nur spärlich vor, gewöhnlich in Tropfen und eingesprengt, auch in Drusenräumen anderer Quecksilbererze, im Thonschiefer und Kohlensandstein. Von den Quecksilbererzen ist das gewöhnlichste der Zinnober. Die bekanntesten Quecksilberbergwerke sind die bei Idria in Krain und bei Almaden in Spanien; in neuerer Zeit sind aber auch in Kalifornien und im Kaukasus reiche Quecksilberminen entdeckt.

Gewinnung.

Das zur Ausbringung des Quecksilbers im Quecksilberhüttenbetriebe hauptsächlich angewendete Quecksilbererz ist der Zinnober. Dieser wird in Flammenöfen erhitzt, die mit einer Reihe von Verdichtungskammern in Verbindung sind. Der Schwefel des Zinnobers verbrennt dabei zu Schwefeldioxyd; das Quecksilber verdichtet sich in den Kammern. Auch durch Destillation von Zinnober mit Kalk oder Eisen in eisernen Retorten wird es gewonnen. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Quecksilber ist aber nicht rein, sondern enthält geringe Mengen fremder Metalle, namentlich Blei, Zinn und Wismut. Vollkommen reines Quecksilber erhält man durch Destillation von chemisch reinem Schwefelquecksilber mit Eisenfeilspänen, und das käufliche reinigt man, indem man es durch Leder prefst

und hierauf destillirt, oder indem man es aus dem Hahngefäss *B* in dem Glasrohr *A* durch eine etwa 1 m hohe Säule von Eisenchloridlösung oder von verdünnter Salpetersäure tropfen läfst (Palmaer), wobei sich die fremden Metalle oxydiren und auflösen (Fig. 261). Auch durch Schütteln mit konzentrirter Schwefelsäure bei Gegenwart von etwas Merkurosulfat läfst sich Quecksilber reinigen.

Fig. 261.



Reinigung des Quecksilbers.

Physikalische Eigenschaften.

Das Quecksilber stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr bewegliche Flüssigkeit dar. Seine Farbe ist silberweifs, es besitzt einen ausgezeichneten Metallglanz und ist $13^1/_2$ mal schwerer als Wasser. Aufser der in Wasser ganz unlöslichen metallischen Form des Quecksilbers existirt anscheinend noch eine kolloidale, nichtmetallische Form (Lottermoser); diese ist fest, amorph, in Wasser mit tiefbrauner Farbe löslich. Das nichtmetallische Quecksilber ist aber noch nicht in so reinem Zustande erhalten worden, dafs seine Existenz mit voller Sicherheit bewiesen wäre.

Das metallische Quecksilber verdunstet an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, noch rascher mit Wasserdämpfen; wird es erhitzt, so verwandelt es sich in ein farbloses Gas. Es läfst sich demnach destilliren. Es ist für den Arzt ganz besonders wichtig, zu wissen, dafs Quecksilber sich schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich verflüchtigt, da die Quecksilberdämpfe für die Gesundheit sehr nachteilig sind und sich hieraus die Vergiftungserscheinungen bei Arbeitern erklären, die den Quecksilberdämpfen ausgesetzt sind. Bei einer Temperatur von -40^0 gefriert das Quecksilber und stellt dann ein dehnbares, geschmeidiges, mit dem Hammer leicht platt zu schlagendes Metall dar. Es krystallisirt regulär (Fig. 209, S. 450).

Chemische Eigenschaften.

Reines Quecksilber hält sich an der Luft unverändert, wird es aber in Berührung damit längere Zeit erhitzt, so bedeckt es sich allmählich mit roten Krystallen von Quecksilberoxyd. Von Salpetersäure wird es auch schon in der Kälte, indem es sich oxydirt, gelöst, ebenso von heifser Schwefelsäure; von Chlorwasserstoffsäure aber und von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Physiologische Eigenschaften.

Wird Quecksilber in irgend einer Form vom Körper resorbirt, so ruft es schwere Vergiftungserscheinungen hervor, welche sich durch

Speichelflufs und einen metallischen Geschmack im Munde anzukündigen pflegen, worauf Erkrankungen des Zahnfleisches und der Knochen, aber auch solche der Lunge, Leber, Niere und des Nervensystems folgen können. Das metallische Quecksilber ist verhältnismäfsig harmlos, verglichen mit den löslichen Quecksilberverbindungen, weil es nur sehr schwer resorbirt wird, falls es sich nicht in sehr feiner Verteilung befindet; infolgedessen können sehr grofse Mengen flüssigen Quecksilbers ohne erheblichen Schaden eingenommen werden. Sehr gefährlich sind aber bereits die Dämpfe des Quecksilbers, und mit Recht hat man daher die Darstellung der Quecksilberspiegel durch sanitäre Vorschriften derartig erschwert, dafs diese Industrie in Deutschland so gut wie vollständig verschwunden ist. Die Empfindlichkeit gegen Quecksilber ist übrigens individuell aufserordentlich verschieden, was bei der sehr vielseitigen medizinischen Verwendung der Quecksilberpräparate wohl zu beachten ist.

Anwendungen.

Wegen der Gleichförmigkeit seiner Ausdehnung beim Erwärmen wird das Quecksilber zu Thermometern gebraucht (S. 28). Ebenso dient es bei vielen anderen physikalischen Instrumenten. (Barometer, Quecksilberluftpumpe) und es ist daher wichtig, seine physikalischen Eigenschaften mit grofser Genauigkeit zu kennen. Die Ausdehnung des Quecksilbers von 0 bis 100° beträgt nach Thiesen, Scheel und Sell 0,018245 seines Volumens und der Gang dieser Ausdehnung zwischen 0 und 100° wird wiedergegeben durch die Formel:

$$0{,}018161 \frac{\tau}{100} + 0{,}000078 \left(\frac{\tau}{100}\right)^2,$$

in welcher τ die Temperatur, gemessen an einem Wasserstoffthermometer, bedeutet. Ein Überdruck von einer Atmosphäre drückt das Quecksilber um 0,0000032 seines Volumens zusammen. Der Widerstand, welchen ein Quecksilberfaden von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt dem Durchgange des Stromes entgegengesetzt, wurde früher als elektrische Mafseinheit (Siemens'sche Widerstandseinheit) benutzt; bei 0° gemessen, deckt sie sich annähernd mit der jetzt üblichen Einheit, dem Ohm (1 Ohm = 1,063 Siemens-Einheiten). Beim Abkühlen nimmt nach Dewar und Fleming der Leitungswiderstand des Quecksilbers sehr stark ab; beim absoluten Nullpunkte wird derselbe wahrscheinlich verschwinden. Beim Übergange aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand nimmt die Leitfähigkeit stark zu.

Medizinische Verwendung des Quecksilbermetalles.

Wird Quecksilber stark und anhaltend mit Wasser geschüttelt, oder wird es innig mit Fett verrieben, so wird es in ein feines, graues Pulver verwandelt. Eine solche Fettsalbe (*Unguentum cinereum*) findet ausgedehnte medizinische Verwendung gegen tierische Hautparasiten und als Specifikum gegen Lues. Kolloidales Quecksilber ist ebenfalls zu medizinischen Zwecken als Hyrgol im Handel.

Amalgame.

Das Quecksilber legirt sich sehr leicht mit den meisten Metallen; man nennt die Quecksilberlegirungen Amalgame.

Natriumamalgam.

Das Natrium verbindet sich mit Quecksilber (mit gröfserer Heftigkeit als das Kalium) unter Feuererscheinung zu einem Amalgam, welches bereits bei 1 Prozent Natrium dickflüssig, bei 2 Prozent Natriumgehalt hart und fest ist. Verbindungen der Zusammensetzung Hg_6Na und $HgNa_3$ sind krystallisirt erhalten worden. Man verwendet das Natriumamalgam in den

Goldwäschereien als Zusatz zum Quecksilber und in der organischen Chemie als kräftiges Reduktionsmittel. Für letztere Verwendung bereitet man zweckmäfsig ein 10prozentiges Amalgam, wie man es durch Eintragen von Natrium (300 g) in zum Sieden erhitztes Quecksilber (3 kg) im eisernen Deckelgefäfs als ziemlich strengflüssige, nach dem Ausgiefsen auf ein Eisenblech sofort zu sehr harten Stücken erstarrende Legirung erhält.

Cadmiumamalgam.

Eine Legirung von Cadmium mit Quecksilber hat in der Zahnheilkunde zum Plombiren der Zähne Anwendung gefunden, über weitere Amalgame vergl. bei Zinn, Kupfer, Silber.

Geschichtliches.

Der Zinnober wurde schon von den Alten als Farbe angewendet, das Metall findet sich zuerst bei Aristoteles erwähnt. Von den übrigen Verbindungen des Quecksilbers sind Sublimat und Kalomel die am längsten gekannten. Paracelsus (1493 bis 1541) machte sehr kühne Kuren mit Quecksilberpräparaten und führte diese so dauernd in den Arzneischatz ein.

Quecksilberoxydul.

Quecksilberoxydul Hg_2O bildet ein schwarzes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches am Lichte sich rasch verändert, indem es in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt:

$$Hg_2O = Hg + HgO.$$

Auch durch gelindes Erwärmen, oder durch Reiben in einem Mörser erfolgt diese Zerlegung. Man erhält es durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Kalilauge, Auswaschen und Trocknen des erhaltenen Niederschlages, bei möglichst abgehaltenem Lichte.

Quecksilberoxyd.

Quecksilberoxyd $HgO = 214,4$ wird durch längeres Erhitzen des Quecksilbers bei Luftzutritt erhalten (*Mercurius praecipitatus per se*); die günstigste Temperatur zur Vereinigung von Quecksilber mit Sauerstoff liegt oberhalb seines Siedepunktes, bei 450°. Auch durch Erhitzen von Merkuronitrat erhält man das rote Oxyd. Durch Fällung aus einem Quecksilberoxydsalz dargestellt ist das Quecksilberoxyd dagegen ein gelbes Pulver. Beim Erhitzen wird es dunkelrot und zerfällt beim Glühen geradeauf in Sauerstoff und metallisches Quecksilber. Hierauf gründet sich seine Anwendung zur Darstellung reinen Sauerstoffgases. Auch durch das Sonnenlicht wird es teilweise zersetzt, indem es sich dabei schwarz färbt. Viele reduzirende Agentien entziehen dem Quecksilberoxyd seinen Sauerstoff ganz oder zum Teil, zuweilen unter Explosion. In der älteren Medizin fand es unter dem Namen *Mercurius praecipitatus ruber* Anwendung.

Quecksilber und Wasserstoff.

Eine amalgamartige Verbindung des Quecksilbers mit Wasserstoff ist noch sehr ungenügend untersucht; Hydroxyde des Quecksilbers sind bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig. Bei — 40° hat man aus alkoholischer Merkuronitratlösung mit alkoholischem Kali einen gelben Niederschlag erhalten, der vermutlich Quecksilberhydroxydul $HgOH$ ist.

Stickstoffquecksilber.

Ein Quecksilbernitrid Hg_3N_2 erhält man als sehr explosives rotbraunes Pulver beim Erhitzen von Quecksilberoxyd im Ammoniakgasstrome auf 100°. Das Mercurosalz der Stickwasserstoffsäure HgN_3 ist ein kalomelartiges, schwerlösliches, weifses Salz. Das Mercurisalz der isountersalpetrigen Säure ist ganz unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren (S. 182); es fällt durch Mercurinitrat aus den Lösungen der freien Säure als schleimiger Niederschlag, der sich beim Trocknen gelb färbt und beim Reiben verpufft.

Mit Salpetersäure bildet das metallische Quecksilber zunächst das Salz des einwertigen Quecksilbers, Mercuronitrat $HgNO_3$; erst bei der Einwirkung überschüssiger konzentrirter Salpetersäure oxydirt sich dieses zu Mercurinitrat $Hg(NO_3)_2$.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Mercuronitrat (salpetersaures Quecksilberoxydul) $2HgNO_3 + H_2O$ bildet grofse, wasserhelle, durchsichtige, rhombische Tafeln, in Wasser löslich; zerfällt mit viel Wasser, indem nur ein Teil des Quecksilbers gelöst bleibt und gelbe, anomale, basische Salze von sehr wechselnder Zusammensetzung niederfallen.

Salpetersaures Quecksilberoxyd.

Mercurinitrat (salpetersaures Quecksilberoxyd) $Hg(NO_3)_2 + 4H_2O$ wird durch Auflösen von Quecksilber in überschüssiger konzentrirter Salpetersäure und Abkühlen der konzentrirten Lösung auf — 15° in grofsen, farblosen, rhombischen Krystallen erhalten; es geht sehr leicht in basische Salze über.

Schwefelquecksilber.

Das Quecksilber bildet nur ein Sulfid, das Mercurisulfid HgS, welches in einer schwarzen und in einer roten krystallisirten Modifikation erhalten werden kann.

Aethiops mineralis.

In der schwarzen amorphen Modifikation erhält man es durch Zusammenreiben oder Erhitzen von Schwefel mit Quecksilber (*Aethiops mineralis*), ferner durch Fällung einer Quecksilberoxydlösung mit überschüssigem Schwefelwasserstoffgas.

Zinnober.

In der roten Modifikation bildet es den Zinnober. Der Zinnober ist das wichtigste und am häufigsten vorkommende Quecksilbererz. Er bildet derbe, körnige, schwere Massen von dunkelroter Farbe, oder mehr oder weniger ausgebildete Krystalle des hexagonalen Systems. Künstlich dargestellt, bildet er faserig-krystallinische dunkelrote Massen, die zerrieben ein prächtig rotes Pulver geben.

Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt das Quecksilbersulfid mit blauer Flamme, indem Schwefeldioxyd entweicht und das frei werdende Quecksilber sich verflüchtigt. Durch Wasserstoff, Kohle und viele Metalle, wie Eisen, wird es zersetzt, von Säuren wird es nicht angegriffen, von Königswasser dagegen leicht aufgelöst.

Verbindung des Quecksilbersulfids mit Selenquecksilber.

Eine Verbindung des Quecksilbersulfids mit Selenquecksilber findet sich in der Natur als ein sehr seltenes Quecksilbererz: das Selenquecksilber, dessen Formel $4HgS + HgSe$ zu sein scheint. Es bildet grauschwarze, metallglänzende, derbe Massen (Mexiko).

Mercurosulfat und Mercurisulfat.

Mit der Schwefelsäure bildet das Quecksilber Salze, welche sich von den übrigen Quecksilberverbindungen durch eine verhältnismäfsig hohe Glühbeständigkeit unterscheiden; das Mercurosulfat Hg_2SO_4 bildet sich unter Entwickelung von Schwefeldioxyd beim Lösen von metallischem Quecksilber in heifser, konzentrirter Schwefelsäure, das Mercurisulfat $HgSO_4$ beim Abrauchen dieser Lösung.

Turpethum minerale.

Ein basisches, in der Pharmacie unter dem Namen *Turpethum minerale* bekanntes, früher als Heilmittel angewandtes, schwefelsaures Salz wird durch Behandlung des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit viel Wasser als lebhaft citronengelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Dieselbe

Verbindung erhält man durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit schwefelsaurem Natrium in der Hitze. Seine empirische Formel ist Hg_3SO_6; es kann betrachtet werden als die Verbindung:

$$SO_2 < \begin{matrix} O-Hg-O \\ O-Hg-O \end{matrix} > Hg \, .$$

Quecksilberchlorür.

Das **Quecksilberchlorür** (Mercurochlorid, Kalomel, *Hydrargyrum muriaticum mite*) HgCl = 233,7 kommt als seltenes Mineral, **Quecksilberhornerz**, in der Natur vor.

Quecksilberchlorür kann auf verschiedene Weise bereitet werden. In der Pharmacie unterscheidet man die Darstellung desselben auf **nassem** und auf **trockenem** Wege. a) Auf **nassem** Wege erhält man es durch Fällung einer Auflösung von Mercuronitrat mit Kochsalzlösung und gutes Auswaschen des erhaltenen Niederschlages, der getrocknet ein schweres, sehr feines, gelblichweifses Pulver darstellt:

$$HgNO_3 + NaCl = NaNO_3 + HgCl \, .$$

Das auf diesem Wege dargestellte Präparat übt erfahrungsgemäfs eine viel heftigere arzneiliche Wirkung aus, wie das auf trockenem Wege bereitete, wovon der Grund in seiner feinen Verteilung und der dadurch bedingten rascheren und reichlicheren Umwandlung in Quecksilberchlorid zu suchen sein dürfte. b) Auf **trockenem** Wege erhält man Kalomel durch Sublimation eines innigen Gemisches von Quecksilberchlorid und metallischem Quecksilber und sorgfältiges Auswaschen des sublimirten, faserig krystallinischen oder krystallisirten Chlorürs, nachdem es vorher fein gepulvert worden, mit Wasser, um sämtliches etwa noch beigemengte Quecksilberchlorid zu entfernen. Das auf dem Wege der Sublimation bereitete wirkt milder, als das auf nassem Wege hergestellte.

Auch auf nassem Wege kann man Kalomel **krystallisirt** erhalten, indem man durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid, die bis auf + 50 bis 60° erwärmt ist, Schwefeldioxydgas leitet:

$$2\,HgCl_2 + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + 2\,HgCl + H_2SO_4 \, .$$

Quecksilberchlorür bildet entweder (durch Sublimation dargestellt) eine schwere, glänzendweifse, faserig-krystallinische, durchscheinende Masse, Krystalle des tetragonalen Systems, oder (durch Fällung erhalten) ein schweres, gelblichweifses Pulver. Das Quecksilberchlorür ist in der Hitze ohne Zersetzung flüchtig, kann daher sublimirt werden. Das Volumgewicht seines Dampfes entspricht der Formel HgCl; die Schreibweise Hg_2Cl_2 ist durchaus unbegründet und verwerflich. Am Lichte färbt es sich gelbbraun bis schwarzbraun, ist geschmack- und geruchlos, in **Wasser** so gut wie unlöslich. Durch reduzirende Agentien wird es im allgemeinen leicht zu Metall reduzirt.

Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zerfällt es in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber. Auch Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium wirken in wässeriger Lösung auf Quecksilberchlorür derart ein, dafs Quecksilberchlorid entsteht, welches sich mit den angewendeten Chlormetallen zu löslichen Doppelchloriden vereinigt, ein Umstand, der in ärztlicher Beziehung von Wichtigkeit ist, da das Quecksilberchlorid und seine Verbindungen sehr heftige **Gifte** sind, und daher neben Kalomel niemals eines der genannten Chlormetalle und namentlich nicht Salmiak verordnet werden sollte. Zwar ist die Einwirkung der Chlormetalle der Alkalien auf

Kalomel bei gewöhnlicher Temperatur eine höchst geringfügige, aber innerhalb des Organismus sind Bedingungen gegeben, welche die Umsetzung des Quecksilberchlorürs in Chlorid beschleunigen.

Quecksilberchlorid.

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid, Sublimat, *Hydrargyrum muriaticum corrosivum*) $HgCl_2$ = 268,9 wird durch Sublimation von Mercurisulfat mit Chlornatrium dargestellt. 100 g Wasser lösen bei 100° 54 g, bei 20° 7,4 g; auch in Alkohol (3 Teile), Äther (4 Teile), sowie in ätherischen Ölen ist das Quecksilberchlorid löslich. Es krystallisirt aus Wasser in langen, weifsen, glänzenden Prismen des rhombischen Systems, schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich schon bei etwa 300° unzersetzt. Das Volumgewicht seines Dampfes entspricht der Formel $HgCl_2$. Das Quecksilberchlorid ist in Wasser, Weingeist und Äther löslich; die wässerige Lösung rötet Lackmus und schmeckt scharf, ätzend, metallisch. Viele Metalle und andere reduzirende Agentien entziehen dem Quecksilberchloride Chlor und verwandeln es in Chlorür, dann in metallisches Quecksilber. Mit metallischem Quecksilber zusammengerieben, wird es unmittelbar in Quecksilberchlorür verwandelt.

Anwendung.

Der Sublimat ist das sicherste und zuverlässigste Antiseptikum und findet daher trotz seiner giftigen und ätzenden Eigenschaften und trotz des unangenehmen Umstandes, dafs er auf die Hornsubstanz der Fingernägel einwirkt und sie rissig macht, eine sehr ausgedehnte Anwendung zur Sterilisirung der Hände und Instrumente vor Operationen und auch zur Desinfektion von Wundflächen und Körperhöhlen. Aufserdem wird er gebraucht, um anatomische Präparate, ausgestopfte Tiere und dergleichen in naturwissenschaftlichen Sammlungen vor der Fäulnis zu schützen, was dadurch geschieht, dafs man diese Gegenstände mit Sublimatlösung befeuchtet oder Sublimatlösung einspritzt. Anwendung hat er ferner zum Konserviren des Bauholzes, namentlich der Eisenbahnschwellen, gefunden.

Verbindungen des Quecksilberchlorids.

Quecksilberchlorid geht mit Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber, Phosphorquecksilber, Jodquecksilber und mit Chlormetallen chemische Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen ein, so namentlich mit Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorammonium. Kaustisches Ammoniak fällt aus seiner Auflösung einen weifsen Niederschlag: $NHgH_2Cl$, der dieser Formel zufolge als Chlorammonium betrachtet werden kann, in welchem 2 Atome H durch 1 Atom Hg vertreten sind (unschmelzbarer weifser Präcipitat). Beim Erhitzen zerfällt er, ohne zu schmelzen, in Kalomel, Stickstoffgas und Ammoniakgas.

Quecksilberjodür.

Das Quecksilberjodür HgJ, durch Fällen eines Mercurosalzes mit Jodkalium oder Jodnatrium dargestellt, bildet ein schweres, schmutziggrünes Pulver, welches in Wasser und in Weingeist unlöslich ist, sich am Lichte schwärzt und sich beim Erhitzen in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber zersetzt.

Quecksilberjodid.

Quecksilberjodid HgJ_2 bietet eines der interessantesten Beispiele der Allotropie und Dimorphie dar. In der einen Modifikation bildet es ein scharlachrotes Pulver oder rote Krystalle des quadratischen Systems. Wird diese Modifikation erhitzt, so schmilzt sie zu einem gelben Liquidum und sublimirt endlich in gelben Krystallen



des orthorhombischen Systems, die aber bei der geringsten Erschütterung oder bei Berührung mit einer Nadel, Federfahne oder dergleichen unter Bewegung, gleichsam ruckweise rot werden und in die quadratischen Krystalle der roten Modifikation übergehen; die Umwandlungstemperatur (S. 237) liegt bei 126° (Gernez). Das Quecksilberjodid ist in Wasser wenig, in kochendem, starkem Weingeist leicht löslich. Auch in Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösungen ist es in reichlicher Menge löslich, indem es mit diesen Verbindungen lösliche Doppelsalze bildet.

Beim Erkalten einer heifs bereiteten Auflösung in Jodkalium krystallisirt das Quecksilberjodid in roten Quadratoktaedern. Es wird am Lichte zersetzt. Man erhält es durch Fällung einer Auflösung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium, oder durch Zusammenreiben von Jod mit Quecksilber im richtigen stöchiometrischen Verhältnisse (100 Teile Quecksilber auf 127 Teile Jod). Das Quecksilberjodid ist in Mexiko als Mineral aufgefunden. Es findet als Arzneimittel Anwendung.

Knallquecksilber.

Das Knallquecksilber $HgC_2N_2O_2$ erhält man durch Eingiefsen einer Lösung von Quecksilber in konzentrirter Salpetersäure in Weingeist. Es tritt eine stürmische Reaktion ein, die man durch Zusatz von viel kaltem Weingeist mäfsigt. Das Knallquecksilber krystallisirt beim Erkalten direkt oder auf Wasserzusatz in weifsen Krystallen von metallisch süfslichem Geschmack. Im trockenen Zustande explodirt es mit gröfster Heftigkeit beim Erhitzen auf 187°, durch Stofs und Schlag, durch brennenden Zunder oder durch den elektrischen Funken. Das Knallquecksilber ist das Mercurisalz einer zweibasischen Säure, der Knallsäure HO–N=C=C=N–OH, und dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer knallsauren Salze (Fulminate). Nach obiger Formel, welche durch die Existenz des Silberkaliumdoppelsalzes AgON=C=C=NOK bestätigt wird, ist die Knallsäure der Cyansäure (S. 440) polymer. Einige Forscher (Nef, Biddle) halten dagegen die einfache Zusammensetzung HO–N=C für wahrscheinlicher, weil sich Knallquecksilber auch aus Nitromethan CH_3NO_2 erhalten läfst, welches zweifellos nur ein Kohlenstoffatom enthält. Danach wäre der Kohlenstoff im Knallquecksilber zweiwertig wie im Kohlenoxyd und die Knallsäure mit der Cyansäure strukturisomer (S. 182).

Anwendung.

Das Knallquecksilber ist von gröfster Wichtigkeit für die Brisanztechnik, weil seine Explosionswelle imstande ist, nicht nur Pikrinsäure und Nitroglycerin oder Dynamit, sondern die noch sehr viel schwieriger explodirenden ammoniumnitratreichen Sprengstoffe (Roborit) zur spontanen Zersetzung anzuregen. Es dient daher ganz allgemein als Zünder für Sprengstoffe; zu diesem Zwecke knetet man das feuchte Knallquecksilber mit Leimlösung und Kaliumchlorat zusammen und körnt es, indem man die feuchte Masse durch ein feinmaschiges Sieb hindurchdrückt. Nach dem Trocknen wird der Staub mit Handsieben abgesiebt und das körnige Pulver in Glasflaschen mit Gummikappen bis zur Verwendung für Zündhütchen aufbewahrt. Diese Operationen gehören freilich zu den gefährlichsten der gesamten Brisanztechnik.

Beryllium, Be.

Synonyma: Glycium, Glycinium, Glucinium; Глиций *(glizi, russ.).*

Atomgewicht Be = 9,01. Specifisches Gewicht 1,6. Schmelzpunkt gegen 1000°.

Vorkommen.

Beryllium kommt in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff in einigen selteneren Silikaten vor, so im Phenakit, Beryll, Euklas, Chrysoberyll, Helvin.

Berylliummetall.

Durch Elektrolysiren von Beryllerde oder Chrysoberyll bei Weiſsglut (Liebmann) oder durch Reduktion des Oxyds mit Magnesiumpulver gewinnt man metallisches Beryllium als zinkweiſses, hämmerbares, duktiles Metall; es schmilzt etwas leichter als Silber, ist an der Luft unveränderlich, oxydirt sich auch in Glühhitze nur oberflächlich, zersetzt das Wasser nicht bei gewöhnlicher und nicht bei höherer Temperatur, verbrennt beim Erhitzen im Chlorgase zu Chlorberyllium. Salzsäure löst das Beryllium leicht auf, ebenso Schwefelsäure; Salpetersäure dagegen greift es wenig an. Von Kalilauge wird es leicht unter Wasserstoffentwickelung aufgelöst. Silicium giebt damit eine spröde Legirung.

Beryllerde.

Das Berylliumoxyd BeO (Beryllerde) ist äuſserlich der Magnesia ähnlich, besitzt aber viel schwächer basische, dafür aber nebenbei auch ganz schwach saure Eigenschaften, die sich dadurch dokumentiren, daſs die Beryllerde beim Schmelzen mit Ätzalkalien eine wasserlösliche Verbindung liefert. Diese Verbindung ist aber äuſserst unbeständig; kocht man die mit kaltem Wasser erhaltene Lösung, so fällt Berylliumhydroxyd $Be(OH)_2$. Auch in siedender, konzentrirter Schwefelsäure ist das Berylliumoxyd löslich;

Berylliumsulfat.

das Berylliumsulfat $BeSO_4$ kann, wie das Bittersalz, 7 Moleküle Krystallwasser binden, erscheint aber in der Regel nach der Formel $BeSO_4 + 4H_2O$ zusammengesetzt. Es neigt zur Bildung basischer Salze und bildet mit den Alkalisulfaten eine Reihe von meist leicht löslichen Doppelsalzen.

Chlorberyllium.

Chlorberyllium $BeCl_2$, sublimirbare, farblose, glänzende Nadeln, an der Luft zerflieſslich, bildet sich durch direkte Vereinigung von Chlor mit Beryllium, wird aber zweckmäſsig wie Aluminiumchlorid (vergl. S. 568) dargestellt.

Natürliche Silikate des Berylliums.

Das Beryllium bildet stark lichtbrechende Silikate und Doppelsilikate, welche als Edelsteine geschätzt werden. Der brillantähnliche wasserhelle Phenakit ist das reine Orthosilikat Be_2SiO_4; der Euklas, Beryll und Smaragd enthält auſserdem Aluminiumsilikat, während der Chrysoberyll ein Berylliumaluminat ist.

Geschichtliches.

Die Beryllerde wurde 1797 von Vauquelin entdeckt, Berylliummetall wurde von Wöhler und Bussy 1828 isolirt, 1854 aber von Debray in gröſserem Maſsstabe dargestellt.

Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Magnesiumgruppe.

Die Metalle der Magnesiumgruppe sind in erster Linie durch das verschiedene Verhalten ihrer Sulfide von einander zu unterscheiden. Während das Magnesium und das Beryllium mit Schwefel nur äuſserst unbeständige Verbindungen liefern, lassen sich Zink, Cadmium und Quecksilber in Form

unlöslicher Sulfide ZnS, CdS, HgS aus ihrer wässerigen Lösung niederschlagen und das weiſse Zinksulfid ist mit dem hochgelben Cadmiumsulfid, dieses wieder mit dem schwarzen Quecksilbersulfid nicht zu verwechseln. Auch für die Scheidung dieser drei chemisch so nahe verwandten Elemente bieten die Sulfide einen sehr willkommenen Ausgangspunkt. Denn das Schwefelzink ist schon in ganz verdünnten Mineralsäuren so leicht löslich, daſs es aus mit Salzsäure angesäuerter Lösung durch Schwefelwasserstoff überhaupt nicht herausfällt, so daſs man unter solchen Umständen nur das Cadmium und das Quecksilber als Sulfide erhält. Von diesen löst sich das Schwefelcadmium in konzentrirter Salzsäure leicht auf, während das Schwefelquecksilber, einmal gefällt, selbst ganz konzentrirten Mineralsäuren (mit Ausnahme des Königswassers) widersteht, dagegen in Schwefelnatrium (nicht in Schwefelammonium) sich leicht auflöst. Von der Unlöslichkeit des Quecksilberchlorürs und der Reducirbarkeit der Mercuriverbindungen zieht man in der Analyse Nutzen, indem man zur Erkennung von Quecksilberverbindungen das Zinnchlorür, zu ihrer quantitativen Bestimmung dagegen phosphorige oder unterphosphorige Säure (S. 338) als Reduktionsmittel verwendet. Für die Magnesiumsalze pflegt man sich zur Abscheidung und Erkennung des gut krystallisirenden Ammoniummagnesiumphosphats $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$ zu bedienen, welches man zur Gewichtsbestimmung durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7$ überführt. Indessen kann man aus nicht zu verdünnter Lösung das Magnesium auch sehr gut mit Natronlauge als Hydroxyd fällen, welches beim Glühen in Oxyd übergeht und als solches gewogen wird. Eine Verwechselung des seltenen Berylliumoxyds mit der Magnesia wird sich dabei leicht vermeiden lassen, wenn man berücksichtigt, daſs die Beryllerde nicht, wie die Magnesia, alkalisch reagirt, im geglühten Zustande sich in verdünnten Säuren kaum auflöst, dagegen aber durch Schmelzen mit Ätzalkalien in lösliche Form übergeht. Auch sind die Magnesiumsalze durch bitteren, die Berylliumsalze dagegen durch süſsen Geschmack ausgezeichnet (daher die Namen „Bittererde“ und „Glycinium“).

Scheidung von Zn, Cd, Hg.

IV. Gruppe.

Erdmetalle.

Aluminium, Al.

Synonyma: Thonsilber; Глиній *(glini, russ.).*

Atomgewicht Al = 26,91. Specifisches Gewicht 2,6 bis 2,7. Schmelzpunkt gegen 700°. Dreiwertig.

Obwohl das Aluminium das häufigste von allen Metallen ist und infolge seines regelmäſsigen reichlichen Vorkommens in allen älteren Felsarten (vergl. S. 570) und deren Zersetzungsprodukten (Thon, Thonschiefer, Mergel) nicht weniger als 7,81 Prozent der festen Erdkruste ausmacht (S. 52), so ist doch das Metall, welches der Reduktion aus seinen Verbindungen einen sehr groſsen Widerstand entgegensetzt, verhältnismäſsig spät bekannt geworden, und erst in neuerer Zeit wird es im gröſseren Maſsstabe auf elektrolytischem Wege dargestellt.

Vorkommen und Gewinnung.

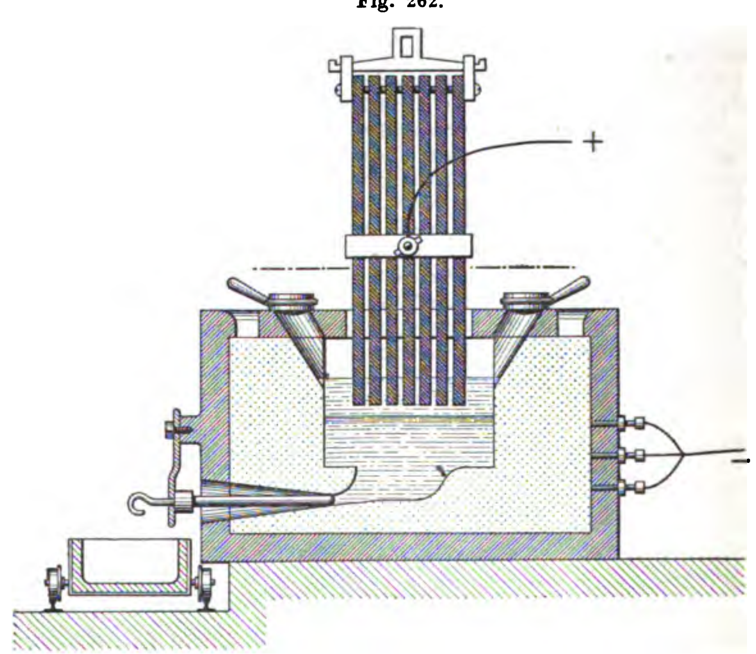
Dies ist freilich nur bei Benutzung billigster Energiequellen (groſser Wasserkräfte) in lukrativer Weise durchführbar, da (bei einer Ausbeute von

65 Prozent der Theorie) mit einer elektrischen Pferdekraftstunde nur 25 g Aluminium gewonnen werden. Bei Überwindung der chemischen Energie, die 1 kg Aluminium an Fluor oder an Sauerstoff kettet, beim Losreifsen von 1 kg Aluminiumatomen von diesem Fluor oder Sauerstoff wird also eine Arbeit geleistet, welche vergleichbar ist der von 40 Pferden in einer Stunde geleisteten Arbeit.

Darstellung. Als Ausgangsmaterialien dienen Kryolith, den man durch Zugabe von Chlornatrium noch leichter schmelzbar machen kann, und reine Thonerde, die in das geschmolzene Kryolithbad in dem Mafse eingetragen wird, als dieses durch die an der Kathode stattfindende Metallabscheidung ärmer an Aluminium wird.

Einen elektrischen Ofen für Aluminiumdarstellung nach Heroult zeigt Figur 262 und 263. Die Graphitfütterung des Ofens bildet die Kathode,

Fig. 262.



Aluminiumdarstellung (Aufrifs).

während die Anode von einem Bündel von Kohlenstäben bezw. Kohlenplatten gebildet wird, denen durch einen massiven Kupferkontakt der Strom zugeführt wird, der, um rationell zu arbeiten, eine Intensität von mindestens 4000 Ampère besitzen mufs. Während sich an der Sohle des Ofens das Metall ansammelt, welches von Zeit zu Zeit abgestochen werden kann, tritt an der Kohlenanode nach den Gleichungen

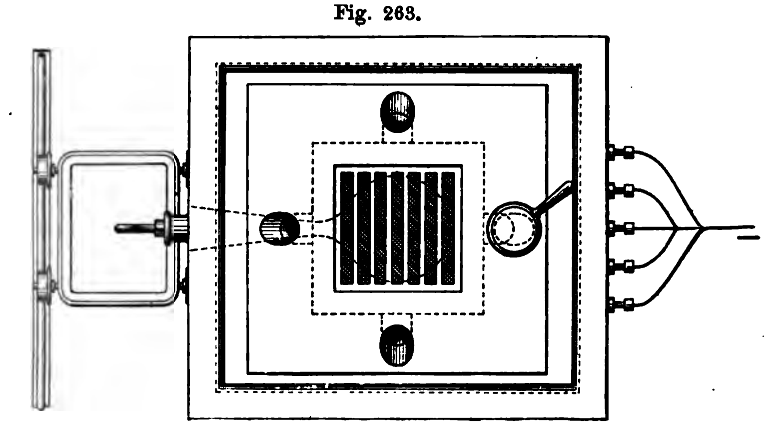
$$AlF_3 = Al + 3F$$
$$Al_2O_3 = 2Al + 3O$$

Fluor und Sauerstoff auf, welche sich aber nicht im freien Zustande entwickeln. Der Sauerstoff bildet mit dem Anodenmaterial Kohlenoxyd, das Fluor wahrscheinlich Fluorkohlenstoff CF_4 (S. 446).

Eigenschaften.

Das Aluminium ist ein silberweifses Metall mit etwas bläulichem Scheine, von starkem Metallglanze und schönem Silberklange. Es ist duktil und hämmerbar, seine Dehnbarkeit steht jener des Goldes und Silbers am nächsten; es läfst sich zu den feinsten Drähten ausziehen, zu den dünnsten Blechen und Blättern (Blattaluminium) aushämmern und walzen. Das Aluminium besitzt etwa die Härte des reinen Silbers, läfst sich feilen und wird durch Hämmern elastischer. Sein specifisches Gewicht ist in ziemlich hohem Grade von dem Drucke abhängig, dem man das Metall ausgesetzt hat; bei 22° zeigt das gegossene Aluminium das specifische Gewicht 2,64, das gehämmerte 2,68 und das zu Draht ausgezogene 2,70. Aluminium ist nicht magnetisch

Fig. 263.



Aluminiumdarstellung (Grundrifs).

und leitet den elektrischen Strom drei- bis viermal besser als Eisen vom gleichen Querschnitt; nach Gewicht berechnet besitzt das Aluminium von allen Gebrauchsmetallen überhaupt den geringsten Widerstand. Sein Atomgewicht ist vielleicht noch etwas niedriger, als gegenwärtig angenommen wird; Thomsen fand neuerdings bei direkter Bestimmung des Gewichtsverhältnisses von Wasserstoff zu Aluminium: $Al = 26{,}77$.

Chemische Eigenschaften.

Das Aluminium unterscheidet sich von den bisher abgehandelten Metallen durch eine gewisse Beständigkeit. Es oxydirt sich in kompaktem Zustande an der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Glühen, ja selbst im Sauerstoffgase oxydirt es sich dann nur oberflächlich. In der Form von Blattaluminium dagegen verbrennt es im Sauerstoffgase mit blendender Lichterscheinung und feiner Aluminiumdraht verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Bildung von Aluminiumoxyd und Aluminiumnitrid. Auch im Wasserdampf brennt entzündetes Aluminium mit glänzender Lichterscheinung unter Bildung von Wasserstoffgas (Matignon). Konzentrirte wie verdünnte Salpetersäure sind ohne Einwirkung auf das Metall, welches

sich dagegen in Salzsäure sowie in Ätzalkalilaugen leicht unter Wasserstoffentwickelung auflöst. Reines Aluminium ist auch sehr beständig gegen verdünnte organische Säuren, während ein Natriumgehalt des Metalles, der bei dem technischen Produkte nicht selten 0,1 bis 0,3 Prozent beträgt, natürlich sehr ungünstig auf seine Beständigkeit einwirkt.

Die Eigenschaften des Aluminiumatoms sind wesentlich andere, als man nach diesen Erscheinungen, die bei dem kompakten Metalle beobachtet werden, annehmen sollte. Eine ungeheure Energie schlummert in dem metallischen Aluminium (vergl. oben bei Gewinnung des Aluminiums) und kommt für gewöhnlich nur durch den mehr zufälligen Umstand nicht zur Geltung, dafs sich das Metall an der Luft sofort mit einem äufserst dünnen, durchsichtigen und unsichtbaren, aber doch ungemein widerstandsfähigen Oxydhäutchen bedeckt, das sich auch bei der Bearbeitung des Metalles auf den frischen blanken Flächen sofort wieder herstellt und das Metall gegen die Einwirkung der Luft und des Wassers passiv macht. Eine solche Passivität läfst sich auch bei anderen Metallen unter gewissen Umständen erreichen und spielt bei der Verarbeitung des Eisens eine praktische Rolle. Sobald dieses Oxydhäutchen zerrissen wird, was z. B. durch Anätzen des Aluminiums mit Quecksilberchloridlösung geschehen kann, so zeigt das Metall eine ganz aufserordentliche Reaktionsfähigkeit, zersetzt das Wasser spontan in stürmischer Reaktion unter starker Wärmeentwickelung und entzündet sich an feuchter Luft. Ebenso wirkt geschmolzenes Aluminium aufserordentlich energisch auf die meisten Oxyde ein, in ähnlicher Weise, wie dies beim Magnesium der Fall ist; ja das Aluminiummetall reduzirt sogar viele Metalloxyde, die sonst nur im elektrischen Ofen zu reduziren sind. Ein Gemisch von Aluminiumgries (feinkörnigem Rohaluminium) mit Eisenoxyd kann durch einen brennenden Magnesiumdraht oder durch eine aus Baryumsuperoxyd und Magnesiumpulver bestehende Zündkirsche in Reaktion gebracht werden, und setzt sich dann so lebhaft um, dafs die Temperatur auf hellste Weifsglut (ca. 3000°) steigt. Der pyrometrische Effekt ist hier viel höher als bei dem Schnellflufs (S. 486); nicht nur das durch die Reduktion entstehende Eisen schmilzt zum Regulus zusammen, der an der Luft unter lebhaftem Funkensprühen verbrennt, sondern auch das gebildete Aluminiumoxyd wird bei der aufserordentlich hohen Temperatur zur leichtflüssigen, auf dem Metall schwimmenden Schlacke, welche beim Abkühlen zu Krystallen von Korund erstarrt. Auf diese Reaktion gründet sich das Goldschmidt'sche Schweifsverfahren.

Geschichtliches. Das Aluminium wurde zuerst von Wöhler 1827 dargestellt, hierauf von ihm 1845 in kompaktem Zustande erhalten. In gröfserem Mafsstabe erhielt es 1845 H. Sainte-Claire Deville; zur gleichen Zeit wurde es von Bunsen auf elektrolytischem Wege abgeschieden. 1855 stellte es H. Rose aus Kryolith dar. Seitdem ist der Preis des Aluminiums zuerst durch die auf Veranlassung von Napoleon III. von Deville angestellten Bemühungen wesentlich gesunken; Deville's Bestrebungen liefen darauf hinaus, metallisches Natrium und Aluminiumchlorid möglichst wohlfeil zu beschaffen und diese Substanzen im Grofsen mit einander umzusetzen. Dieses Verfahren leidet aber an dem principiellen Fehler, dafs die Ausbeute an Aluminium zu gering ist; theoretisch können im günstigsten Falle bei Anwendung von 69 kg Natrium nur 27 kg Aluminium erhalten werden. Ein weiterer erheblicher Preissturz, der die Einführung des Aluminiums als Gebrauchsmetall ermöglichte, fand erst nach der Ausarbeitung und Einführung des elektrolytischen Verfahrens statt. 1 kg Aluminium kostete im Jahre

1855	2400 Mark
1856	300 „
1889	50 „
1892	5 „
1898	$2^1/_2$ „
1899	2 „
1900	1,8 „

Der Preis des Aluminiums war in letzter Zeit schon absolut genommen mitunter niedriger als der Marktpreis des Kupfers, bei welchem infolge seines hohen specifischen Gewichtes doch viel gröfsere Mengen zur Herstellung der Geräte erforderlich sind. Auf das Volumen berechnet stellt sich das Aluminium kaum teurer als das Zink. Der Preis wird aber voraussichtlich noch sinken; Minet berechnet die Selbstkosten. für die Darstellung von Aluminium unter günstigsten Verhältnissen zu 35 Pfennigen pro Kilogramm.

Produktion.

In dem letzten Jahre wurden mehrere Tausend Tonnen metallisches Aluminium abgesetzt; eine Steigerung des Konsums steht zu erwarten. Das Aluminium eignet sich wegen seiner Leichtigkeit, Zähigkeit, seiner ziemlich guten Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische und chemische Einflüsse nach vielen Richtungen als Gebrauchsmetall; man stellt daraus Kochgeschirre aller Art, Feldflaschen, Boote und mannigfaltige kleine Gebrauchsgegenstände her. Das Blattaluminium hat im Buchdruck und für Papier- und Glasdekoration das an der Luft sich schwärzende Blattsilber völlig verdrängt. Bei elektrischen Einflüssen zeigt Aluminium eine Widerstandsfähigkeit, die diejenige des Platins vielleicht noch übertrifft (Verwendung zu Poldrähten in Plückerröhren). Für den Haus- und Küchengebrauch empfiehlt es sich auch gegenüber dem Kupfer und namentlich gegenüber dem sehr giftigen Nickel durch seine physiologische Harmlosigkeit, und für grofse Kochgeschirre durch seine Leichtigkeit, verbunden mit guter Leitfähigkeit für die Wärme. In vielen Fällen (für Büchereinbände, Dekorationen, Schachtelfabrikation) ist vielleicht der Karton mit Vorteil durch das nicht feuergefährliche Aluminium zu ersetzen. — Ein erheblicher Teil des gegenwärtig produzirten Aluminiums wird auch in der Eisenindustrie zur Herstellung dichter Güsse, sowie für Aluminiumlegirungen verbraucht.

Verwendung.

Legirungen des Aluminiums

Das Aluminium vereinigt sich, wenngleich ziemlich schwierig, mit verschiedenen Metallen und im allgemeinen sind diese Legirungen durch Härte und Sprödigkeit ausgezeichnet.

mit Magnesium (Magnalium).

Legirungen von Aluminium mit 10 bis 25 Prozent Magnesium haben, wie neuerdings Mach in Jena gefunden hat, aufserordentlich schätzenswerte Eigenschaften und kommen unter dem Namen Magnalium in den Handel. Das Magnalium mit einem specifischen Gewicht von 2 bis 2,5 ist noch leichter als das Aluminium, aber dabei viel weniger weich und schmierig; es schwankt je nach dem geringeren oder höheren Magnesiumgehalt in der Härte zwischen Messing und Rotgufs, läfst sich mit der Feile, dem Drehstahl und der Fräse sehr leicht bearbeiten und nimmt hohe Politur an. Im flüssigen Zustande füllt das Magnalium

die Gufsformen ebenso gut aus wie reines Aluminium. Einer allgemeinen Verwendung des Magnaliums steht einstweilen noch der hohe Preis des Magnesiums entgegen, der aber nur darin seinen Grund zu haben scheint, dafs das Magnesium bisher nur in verhältnismäfsig kleinem Mafsstabe dargestellt wurde. Magnesiumreiches Magnalium dient als Spiegelmetall (vergl. bei Silber), wegen seiner aufserordentlichen Härte und Polirbarkeit. Sehr zäh ist dagegen die Legirung mit 5 Prozent Cadmium, die für militärische Zwecke Verwendung finden könnte, wenn Cadmium in genügender Menge zu beschaffen wäre.

Cadmium und Quecksilber.

Aluminiumamalgam, d. h. ein Aluminium, dessen oberflächliche Oxydhaut durch Amalgamiren zerstört worden ist, ist eine überaus reaktionsfähige Substanz, die in folgender Weise gewonnen wird.

Darstellung reaktionsfähigen Aluminiums.

Entölte Aluminiumspäne werden mit Natronlauge angeätzt, mit Wasser abgespült und zweimal je 2 Minuten mit $^1/_2$ prozentiger Quecksilberchloridlösung behandelt. Dann wäscht man wieder mit kaltem Wasser und trocknet, sobald die nun reaktionsfähig gewordenen Späne das Wasser zu zersetzen anfangen, durch Waschen mit Alkohol, Äther und Petroläther. Man bewahrt das amalgamirte Aluminium unter Petroläther auf.

Das so dargestellte reaktionsfähige Aluminium zersetzt das Wasser unter stürmischer Wasserstoffentwickelung und verwandelt sich unter Wasser in wenigen Stunden vollständig in Aluminiumhydroxyd. Es mufs unter einer indifferenten Flüssigkeit aufbewahrt werden, da es sich an der Luft oxydirt, an feuchter Luft sogar spontan entzündet. Es ist das beste Trockenmittel für organische Flüssigkeiten, wie Alkohol oder Äther, denen es bei längerer Berührung jede Spur anhaftender Feuchtigkeit entzieht, und wird als neutrales Reduktionsmittel in der organischen Chemie angewandt.

Verbindungen des Aluminiums mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Aluminiumsesquioxyd.

Das Aluminiumsesquioxyd, $Al_2O_3 = 101,46$, bildet im krystallisirten Zustande die unter dem Namen Saphir und Rubin bekannten kostbaren Edelsteine und den Korund. Die Krystalle gehören dem hexagonalen Systeme an, ihre Kernform ist ein Rhomboeder.

Saphir.

Der Saphir ist vollkommen durchsichtig, von starkem Glasglanz, zeigt doppelte Strahlenbrechung und zuweilen sechsstrahligen Lichtschein, besitzt eine bedeutende Härte und eine schöne blaue Farbe.

Rubin.

Der Rubin ist eine schön rot gefärbte Varietät des Saphirs, während gelb gefärbte Varietäten orientalische Topase, violette orientalische Amethyste genannt werden.

Korund.

Der Korund oder Diamantspat ist ebenfalls krystallisirte Thonerde. Die Krystalle sind meist rauh, zeigen nur schwachen Glasglanz und sind undurchsichtig bis durchscheinend. Ihre Farbe ist sehr verschieden, aber selten rein. Der gemeine Korund ist durch Eisen-

oxyd undurchsichtig, der Schmirgel enthält aufser Eisenoxyd auch noch Quarz beigemengt. Korund läfst sich künstlich darstellen durch Einwirkung von Borsäure auf Fluoraluminium in sehr hohen Hitzegraden; Rubin und Saphir in ähnlicher Weise, indem man obiger Mischung etwas Fluorchrom zusetzt.

Eigenschaften.

Amorphe Thonerde wird in grofsen Massen künstlich durch Glühen von Thonerdehydrat $Al(OH)_3$ dargestellt. Die krystallisirte Thonerde ist nächst dem Diamant und dem Bor der härteste Körper. Sie ist nur im Knallgasgebläse schmelzbar, und wird weder von Wasser noch von Säuren angegriffen. Die amorphe Thonerde ist ein weifses, geschmack- und geruchloses Pulver, oder heftig geglüht, eine zusammengebackene, sehr harte, am Stahl Funken gebende Masse, welche an der Zunge klebt, Wasser begierig aufsaugt, ohne sich darin zu lösen und sich, wenn sie vorher nicht geglüht war, in manchen Säuren auflöst; einmal geglüht, löst sie sich aber in Säuren nicht mehr auf. Durch Zusammenschmelzen mit ätzenden Alkalien, oder mit saurem, schwefelsaurem Kalium wird die unlösliche Modifikation wieder löslich. Vor dem Knallgasgebläse schmilzt die Thonerde zu einer farblosen, durchsichtigen Kugel, welche beim Erkalten nicht selten krystallinisches Gefüge annimmt und undurchsichtig wird. Das specifische Gewicht der Thonerde beträgt, je nach der Art ihrer Bildung, 3,7 bis 4,2; ihre Härte nähert sich im krystallisirten Zustande derjenigen des Diamants.

Anwendung.

Die natürlich vorkommenden Varietäten der krystallisirten Thonerde finden als Edelsteine Anwendung, Korund und Schmirgel zum Schleifen und Poliren von Glas, Metallen und Edelsteinen. Die reine amorphe Thonerde wird wesentlich zur Darstellung von Aluminiummetall benutzt.

Aluminiumhydroxyd.

Das Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat), $Al(OH)_3 = 77,55$, findet sich als Hydrargyllit, das wasserärmere Hydroxyd $O{=}Al{-}OH$ kommt als Diaspor vor. Ein unreines, Eisenoxyd, mitunter auch Titan (S. 579) enthaltendes Aluminiumoxyd ist der Bauxit.

Zur Reinigung des Bauxits schmilzt man ihn mit Soda, wobei unter Kohlendioxydentwickelung ein Natriumaluminat entsteht, dessen wässerige Lösung beim Einleiten von Kohlendioxyd reines Thonerdehydrat fallen läfst. Auch aus dem Kryolith Na_3AlF_6 stellt man zu gleichem Zwecke Natriumaluminat her, indem man ihn mit Calciumkarbonat oder mit Ätzkalk aufschliefst:

$$Na_3AlF_6 + 3\,CaO = Al(ONa)_3 + CaF_2;$$

das beim Auslaugen der Fritte in Lösung gehende Natriumaluminat läfst beim Einleiten von Kohlendioxyd Thonerdehydrat fallen; beim Eindampfen der Lauge erhält man Soda (vergl. S. 516).

Eigenschaften des Thonerdehydrats.

Das nach den beschriebenen technischen Methoden oder durch Fällung eines Aluminiumsalzes mit Ammoniak erhaltene Thonerdehydrat ist eine gallertartige durchscheinende Masse, die beim Trocknen sehr schwindet und dann eine dem Gummi ähnliche Substanz darstellt,

die sich in Säuren leicht auflöst, damit Salze bildend. In Wasser ist es unter gewöhnlichen Bedingungen unlöslich, löst sich aber in kaustischer Kali- und Natronlauge in bedeutender Menge auf, indem es sich mit diesen Metalloxyden zu Verbindungen, sogenannten Aluminaten, vereinigt, in welchen es die Rolle der Säure spielt. Das Aluminiumhydroxyd ist demnach ein Hydroxyd, welches sich gegen starke Säuren basisch oder elektropositiv, gegen starke Basen aber wie eine Säure, d. h. elektronegativ verhält. In Ammoniak ist es nicht löslich, löslich dagegen in Chloraluminium und in essigsaurem Aluminium. Werden diese Lösungen der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen, so dialysirt Chloraluminium oder das essigsaure Salz, und es bleibt Aluminiumhydroxyd, in Wasser gelöst, auf dem Dialysator zurück (lösliche Thonerde). Die so gelöste Thonerde erstarrt aber sehr bald von selbst zu einer Gallerte, und wird durch die verschiedensten Einwirkungen unlöslich.

Anwendung.

Für organische Farbstoffe hat das Aluminiumhydroxyd eine eigentümliche Anziehung, es wird daher einerseits zum Entfärben gefärbter organischer Flüssigkeiten, und andererseits zur Darstellung von dauerhaft gefärbten Geweben und von Lackfarben angewendet. Es verbindet sich nämlich mit den Farbstoffen zu unlöslichen und gleichzeitig sich auf pflanzlichen Geweben, wie Leinen oder Baumwolle, dauernd fixirenden Verbindungen. Aufserdem dient das Thonerdehydrat zur Darstellung von Aluminiumsulfat und Alaun, sowie zur Gewinnung reiner Thonerde für Aluminiummetall.

Aluminate.

Sowohl das Thonerdehydrat $Al(OH)_3$ als auch das wasserärmere Hydrat O=Al–OH bildet leicht Verbindungen, in denen der Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt ist, die Aluminate. Wir haben bereits gesehen, dafs die Alkalialuminate in Wasser löslich sind und durch Kohlensäure sofort zersetzt werden; die zweiwertigen Metalle der Magnesiumgruppe bilden dagegen beständige, unlösliche Aluminate, welche alle in regulären Oktaedern krystallisiren. Als edle Mineralien kommen so in der Natur vor:

Spinell	$MgAl_2O_4$,
Gahnit	$ZnAl_2H_4$,
Pleonast	$FeAl_2O_4$,
Chrysoberyll	$BeAl_2O_4$.

Die allgemeine Formel dieser Aluminate, wenn wir mit M ein zweiwertiges Metall (Mg, Zn, Fe, Be) bezeichnen, ist:

$$O=Al-O-M-O-Al=O.$$

Von diesen Mineralien sind der Chrysoberyll und der Gahnit künstlich dargestellt, ersterer aus Fluoraluminium und Fluorberyllium, letzterer aus Fluoraluminium und Fluorzink bei sehr hoher Temperatur.

Verbindungen des Aluminiums mit den übrigen Metalloiden.

Schwefelaluminium.

Schwefelaluminium Al_2S_3 entsteht durch Glühen von Aluminiumhydroxyd im Schwefelkohlenstoffdampfe. Es bildet eine hellgelbe, schwer

schmelzbare, aus dem Schmelzflusse krystallisirende Masse und zersetzt sich an feuchter Luft in Schwefelwasserstoff und Aluminiumhydroxyd. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Aluminiumoxyd und Schwefeldioxyd.

Aluminiumsulfat.

Das Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O$ findet sich natürlich als Haarsalz, Federalaun, Aluminit oder Websterit; es wird im Grofsen durch Erhitzen reiner Thonerde oder von eisenfreiem Thon mit Schwefelsäure fabrikmäfsig dargestellt. Es krystallisirt in dünnen, perlmutterglänzenden, weichen Nadeln oder Blättchen, ist luftbeständig, löst sich in Wasser leicht auf, und verliert beim Erhitzen sein Krystallwasser unter starkem Aufblähen.

Anwendung.

Aluminiumsulfat dient in der Färberei namentlich für Alizarin als Beize und in den Papierfabriken zum „Leimen" des Papieres, ein Prozefs, welcher darin besteht, dafs durch doppelte Umsetzung von Harzseife mit Aluminiumsulfat in der Papierfaser ein Niederschlag von harzsaurer Thonerde erzeugt wird. Überhaupt dient das Aluminiumsulfat in allen den Fällen, wo man früher Alaun anwandte, und verdrängt infolge seines höheren Thonerdegehaltes dieses Doppelsalz, welches die ältere Technik allein benutzte, für welche die Darstellung des schwer krystallisirenden Aluminiumsulfats noch eine zu schwierige Operation war.

Alaune.

Das Aluminiumsulfat ist, wie die Formel $Al_2(SO_4)_3$ ergiebt, ein ziemlich komplexes Salz (vergl. S. 166), welches im Molekül 3 Schwefelsäurereste und 2 Atome Aluminium enthält; es besitzt das Bestreben, in einfachere Salze mit nur einem Atom Aluminium und nur zwei Schwefelsäureresten überzugehen. Dies ist möglich, wenn das vierte Wasserstoffatom der beiden Schwefelsäurereste durch ein einwertiges Metall ersetzt wird. So entstehen die regulär krystallisirenden, mehr oder minder schwer löslichen Alaune von der allgemeinen Formel $AlR(SO_4)_2 + 12\,H_2O$, worin R Kalium, Rubidium, Cäsium oder ein anderes einwertiges Metall bedeutet. Wie wir später sehen werden, kann in den Alaunen auch das Aluminium durch andere dreiwertige Metalle (z. B. Eisen, Chrom, Thallium, Vanadin) ersetzt werden, ohne dafs der allgemeine Charakter der Verbindung, die reguläre Krystallform und die Eigenschaft, 12 Moleküle Wasser zu binden, dadurch geändert wird. Die allgemeine Strukturformel sämtlicher Alaune, wenn wir mit $\overset{III}{M}$ ein dreiwertiges, und mit $\overset{I}{R}$ ein einwertiges Metall bezeichnen, ist:

$$\begin{matrix} SO_2{<}^{O}_{O} \\ SO_2{<}^{O}_{O} \end{matrix} \begin{matrix} \searrow \\ \to \overset{III}{M} \\ \nearrow \\ -\overset{I}{R} \end{matrix} + 12\,H_2O.$$

Darstellung.

Man stellt die Alaune durch Vermischung von Aluminiumsulfatlösung mit der Lösung eines einwertigen Metallsalzes dar; wendet man konzentrirte Lösungen an, so krystallisirt der Alaun meist direkt heraus:

$$Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 = 2\,AlK(SO_4)_2.$$

Früher laugte man zur Gewinnung des Kaliumalauns die bei Tolfa in der Nähe von Rom vorkommende alaunhaltige, vulkanische Erde mit Wasser aus (römischer Alaun), oder man benutzte den an sehr verschiedenen Stellen vorkommenden Alaunschiefer, einen mit Braunkohle und Schwefeleisen

gemengten Thon, indem man denselben der freiwilligen Verwitterung überliefs oder röstete, wobei sich das darin enthaltene Zweifach-Schwefeleisen zu Ferrosulfat (Eisenvitriol) und freier Schwefelsäure oxydirte:

$$FeS_2 + 7O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4,$$

welche letztere mit dem Aluminium sich zu schwefelsaurem Aluminium vereinigte. Die geröstete oder verwitterte Masse wurde mit Wasser ausgelaugt, die Salzlauge konzentrirt, wobei Eisenvitriol sich ausschied, und die Mutterlauge, mit schwefelsaurem Kalium versetzt, zur Krystallisation gebracht.

Den schwer löslichen Rubidiumalaun kann man direkt aus rubidiumreichem Carnallit mit Aluminiumsulfat ausfällen, wobei aufser Chlormagnesium auch Chloraluminium in der Lösung bleibt.

Eigenschaften.

Die Alaune zeichnen sich durch ein hervorragendes Krystallisationsvermögen aus und sind in kaltem Wasser sehr viel schwerer löslich, als in heifsem. Beim Erwärmen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser; in der Löslichkeit und im Schmelzpunkte sind die Alaune wesentlich von einander verschieden:

	100 g Wasser von 16° lösen	Schmelzpunkt
Natriumalaun, $AlNa(SO_4)_2 + 12H_2O$	51 g	66 Grad
Kaliumalaun, $AlK(SO_4)_2 + 12H_2O$	15 „	$92\frac{1}{2}$ „
Ammoniumalaun, $AlNH_4(SO_4)_2 + 12H_2O$ . .	12 „	$94\frac{1}{2}$ „
Rubidiumalaun, $AlRb(SO_4)_2 + 12H_2O$	2,2 „	105 „
Cäsiumalaun, $AlCs(SO_4)_2 + 12H_2O$	0,6 „	$120\frac{1}{2}$ „

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verlieren die Alaune zunächst Wasser (gebrannter Alaun), bei sehr hoher Temperatur auch Schwefelsäure. Der Ammoniumalaun hinterläfst beim starken Glühen reine Thonerde.

Chloraluminium.

Das Chloraluminium $AlCl_3$ wurde früher zur Gewinnung des Aluminiums fabrikmäfsig durch Glühen eines Gemenges von Thonerde und Kohle im Chlorstrome dargestellt, wobei man es aber meist in sehr unreinem Zustande erhält. Gegenwärtig ist es daher viel zweckmäfsiger, umgekehrt das Chloraluminium aus Aluminiummetall darzustellen, indem man dieses im Salzsäurestrome erhitzt. Das Chlorid ist sehr flüchtig und sublimirt in farblosen, hexagonalen Tafeln, oder es bildet dichte, blätterige Krystallmassen, die nur bei schnellem Erhitzen oder unter erhöhtem Druck geschmolzen werden können, ohne sich vorher zu verflüchtigen. Die Dampfdichte entspricht zwischen 700° und 1300° der Formel $AlCl_3$ (Nilson und Pettersson); ältere Versuche, welche bei 440° die doppelte Dampfdichte ergeben hatten, haben sich als falsch herausgestellt, und die Schreibweise Al_2Cl_6 für das Aluminiumchlorid entbehrt daher jeder Begründung.

Diese leider vielfach übliche unrichtige Formulirung ist schon deswegen ganz verwerflich, weil sie das Aluminium als ein vierwertiges Metall erscheinen läfst, wofür jeder Anhaltspunkt fehlt. Das Aluminium ist gerade eines der wenigen Elemente mit konstanter Valenz und mufs entschieden als dreiwertig bezeichnet werden.

Eigenschaften.

Aluminiumchlorid raucht an der Luft, zersetzt sich mit der Luftfeuchtigkeit sofort in Thonerde und Salzsäuregas und löst sich in

Wasser unter Zischen und starker Erhitzung, also unter ähnlichen Erscheinungen, wie das Phosphorpentachlorid (S. 345). Was dabei für chemische Vorgänge sich abspielen, wissen wir nicht. Beim Erkalten oder beim Eindampfen im Vakuum erhält man säulenförmige Krystalle von unbekannter Konstitution, welche die empirische Zusammensetzung $AlCl_3 + 6\,H_2O$ besitzen, aber beim Erwärmen nicht etwa in Wasser und Chloraluminium zerfallen, sondern sich in Salzsäure, Wasser und Thonerde spalten. In geringerem Grade haben wir diese merkwürdigen Verhältnisse bereits beim Chlormagnesium kennen gelernt; sie kehren bei vielen anderen Chloriden, z. B. beim Eisenchlorid, wieder.

Verwendung.

Wasserfreies Chloraluminium ist eine überaus reaktionsfähige Substanz, die mit Chloralkalien, mit Ammoniak, Phosphorwasserstoff, Schwefeldioxyd, den Chloriden und Oxychloriden des Phosphors, Stickstoffs und Schwefels, sowie mit vielen Kohlenwasserstoffen Verbindungen eingeht. Es dient als energisches Kondensationsmittel bei der organischen Synthese.

Aluminiumbromid, -jodid.

Das Aluminiumbromid $AlBr_3$ schmilzt bei 93°, siedet bei 265° und zeigt das specifische Gewicht 2,54; das Aluminiumjodid AlJ_3 hinterbleibt beim Digeriren einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumspänen nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs als farblose Krystallmasse vom specifischen Gewicht 2,63; es schmilzt bei 185° und siedet bei 350°.

Aluminiumfluorid.

Thonerdehydrat löst sich leicht in wässeriger Flufssäure. Die Lösung läfst sich in verdünntem Zustande unverändert aufbewahren und findet Verwendung zur Fixirung von Beizenfarbstoffen (vergl. S. 566); in konzentrirtem Zustande zersetzt sie sich aber rasch, indem das lösliche Aluminiumfluorid AlF_3 in eine unlösliche, sich abscheidende Modifikation übergeht. Dieses unlösliche Fluoraluminium AlF_3 läfst sich durch Sublimation im Wasserstoffstrome bei Weifsglut in annähernd würfelförmigen Rhomboedern erhalten. Mit überschüssiger Flufssäure bildet die Thonerde die Aluminiumfluorwasserstoffsäure H_3AlF_6, deren Natriumsalz Na_3AlF_6 als Kryolith in Grönland in beträchtlichen Massen vorkommt und zur Darstellung von Soda und von reiner Thonerde dient (S. 565).

Kryolith.

Phosphoraluminium.

Krystallinisches Phosphoraluminium AlP bildet sich durch vorsichtiges Eintragen einer Mischung von rotem Phosphor mit Aluminiumgries in einen erhitzten Tiegel; es dient zur Darstellung von Phosphorwasserstoffgas (S. 341).

Aluminiumphosphat.

Das Aluminiumphosphat $AlPO_4 + 4\,H_2O$ kommt natürlich im Mineralreiche als Gibbsit vor. Das durch Fällung eines Aluminiumsalzes mit orthophosphorsaurem Natrium dargestellte ist ein weifser gallertartiger Niederschlag von nicht immer konstanter Zusammensetzung, löslich in Säuren und kaustischem Kali.

Wavellit und Kalaït.

Das unter dem Namen Wavellit bekannte Mineral enthält phosphorsaures Aluminium mit Fluoraluminium. Ein basisches Aluminiumphosphat ist der Kalaït, dessen schön gefärbte Varietäten als Türkis einen vielfach zu Schmuckgegenständen verarbeiteten Edelstein darstellen.

Antimon-aluminium.

Mit Antimon bildet das Aluminium eine Verbindung AlSb, welche trotz ihres metallischen Aussehens durchaus nicht als Legirung aufgefafst werden darf. Sie schmilzt nämlich bei 1080°, also viel höher als Antimon und als Aluminium (Aubel).

Bor-aluminium.

Ein Boraluminium AlB_2 ist in kupferroten, metallglänzenden, monoklinen Tafeln erhalten worden; Boraluminiumbronze ist fester, dauerhafter und leichter schmelzbar, als die lediglich aus Aluminium mit viel Kupfer hergestellte „Stahlbronze".

Aluminium-carbid.

Das Aluminiumcarbid Al_4C_3 ist ein Nebenprodukt der elektrolytischen Darstellung des Aluminiummetalles und dient zur Bereitung von Methan (S. 408). Ein Aluminiumkarbonat ist nur bei sehr niedriger Temperatur beständig; bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich sofort in Thonerde und Kohlendioxyd; Karbonate fällen daher aus Aluminiumsalzlösungen unter Aufschäumen Aluminiumhydroxyd.

Aluminium-silikat.

Ein reines Aluminiumsilikat der Formel Al_2SiO_5 oder $O{=}Al{-}SiO_3{-}Al{=}O$ ist der Disthen; wasserhaltige Aluminiumsilikate entstehen in grofsen Massen als Verwitterungsprodukte des Feldspats und bilden einen wesentlichen Bestandteil der als Thon, Kaolin oder Porzellanerde (quarzhaltig) und Mergel (kalkhaltig) bekannten mächtigen Ablagerungen.

Thonerde-Doppel-silikate.

Aluminium-Doppelsilikate kommen im Mineralreiche in zahlreichen Varietäten von sehr mannigfaltiger und komplexer Zusammensetzung vor. Die meisten leiten sich von Polykieselsäuren (vergl. S. 464) ab.

Kalium-Aluminium-Silikate.

Kieselsaures Kalium-Aluminium enthalten die unter dem Namen Feldspate bekannten Mineralien, von welchen der gemeine Feldspat (Orthoklas), im monoklinen Systeme krystallisirend, nach der Formel $AlKSi_3O_8$ zusammengesetzt ist. Seine Strukturformel kann geschrieben werden:

```
SiO<O\  III
    O—Al
SiO<O/
    O
SiO<O   I
    O—K
```

Im Natronfeldspat oder Albit ist das Kalium durch Natrium vertreten. Andere Feldspate haben eine komplexere Zusammensetzung. Die Feldspate sind Hauptgemengteile des Granits, Syenits, Porphyrs und anderer Gebirgsarten. Der sogenannte Glimmer, auch ein Kalium-Aluminiumsilikat, ist ebenfalls ein Gemengteil des Granits, Gneises und des Glimmerschiefers. Kieselsaures Lithium-Aluminium ist der Hauptbestandteil des Petalits. Auch mit Calcium, Magnesium, Eisen, Mangan und Baryum bildet kieselsaures Aluminium zahlreiche Doppelsilikate, wozu unter anderen die Granaten und Zeolithe gehören.

Der Topas ist eine Verbindung von Fluoraluminium mit Aluminiumsilikat.

Ultramarin.

Der Ultramarin oder Lasurstein enthält als Hauptbestandteile Aluminium und Silicium, aufserdem aber Natrium, Calcium und Schwefel. Die Konstitution des Ultramarins ist unbekannt, wohl aber wird diese merkwürdige Substanz, eine der schönsten der anorganischen Farbstoffe, im Grofsen künstlich gewonnen. Einen grünen Ultra-

marin gewinnt man durch Erhitzen von Thon mit schwefelsaurem Natrium und Kohle, den blauen, indem man den grünen unter Luftzutritt mit Schwefel erhitzt.

Industrie der Thonerde.

Chamotte.

Aluminiumsilikat, welches beim Glühen wasserhaltigen Thones zurückbleibt, ist aufserordentlich feuerbeständig und findet zur Herstellung feuerfester Öfen und Tiegel (hessische Tiegel, S. 459) teils als Chamotte, teils als Rohthon eine ausgedehnte industrielle Verwendung. Reines Aluminiumsilikat kommt aber in der Natur nicht vor; stets ist das Aluminiumsilikat mehr oder weniger mit Quarz und zum Nachteil oft auch mit Feldspat und Kalk verunreinigt; von letzteren beiden Körpern ist die gröfsere oder geringere Feuerbeständigkeit abhängig. Zu feuerfesten Fabrikaten sind solche feldspat- und kalkhaltigen Thone unbrauchbar.

Feinkeramik.

Feldspat und besonders Kalk veranlassen beim Brennen ein Zusammensintern und Fritten der Thone, welches bei höherem Gehalte bis zu völligem Schmelzen fortschreiten kann. In der Feinkeramik, besonders der Steingut- und Porzellanindustrie, zieht man von dieser Eigenschaft in der Weise Nutzen, dafs man den Thon vor dem Formen mit solchen leichter schmelzbaren Substanzen (Feldspat, Kalk) versetzt, und die aus solcher Masse geformten Gegenstände brennt. Nach diesem Brande werden sie dann mit Glasuren aus Feldspat, Quarz, Borsäure, Borax, Kalk, Soda, Salpeter, Bleioxyd, Pottasche, Thonerdesilikat, welche in sehr wechselnden Verhältnissen gemengt sind, oberflächlich überzogen und wiederum gebrannt, wodurch ein glasiger Überzug, die Glasur, erzeugt wird. Diese Glasur kann durch Metalloxyde gefärbt werden.

Fayence.

Das ordinärste derartige Fabrikat ist die sogenannte Fayence, welche aus einem einfachen roten Thonscherben besteht, der mit einer durch Zinnoxyd opak gemachten Bleiglasur belegt ist.

Steingut.

Steingut steht technisch erheblich höher, als solche Fayence, und hat stets einen weifsen Scherben aus einer besonders hergestellten Masse. Porzellan wird im allgemeinen aus denselben Materialien wie Steingut hergestellt, wird aber so hoch gebrannt, dafs der Scherben mehr oder weniger durchscheinend wird.

Glasuren.

Die Steingutglasur, welche leider fast immer bleihaltig ist, ist völlig durchsichtig und soll mindestens ein Zweieinhalbsilikat, besser ein Trisilikat sein, damit sie möglichst schwer von Säuren angreifbar ist und daher keine Vergiftungen verursacht. Porzellanglasuren sind dagegen sehr selten transparent, sie werden vielmehr fast stets durch einen Porzellanscherbenzusatz absichtlich opakisirt, wodurch die Weifse des Scherbens und die Gleichmäfsigkeit der Oberfläche erhöht wird.

Porzellan.

Zur Fabrikation des Porzellans, und beim Steingut auch neben dem plastischen Thon, wird Kaolin, wie er sich als Verwitterungsprodukt des Granits, Porphyrs und ähnlicher Gesteine in Böhmen, der bayerischen Oberpfalz und Rheinpfalz, der preufsischen Provinz Sachsen, im Königreich Sachsen, in Frankreich, England, China, Japan, Nordamerika, überhaupt an vielen Orten der Erde vorfindet, verwendet. Dieses Thonerdesilikat ist stets durch das Urgestein, durch Quarz und Feldspat, die den Verwitterungsprozefs überstanden haben, verunreinigt und häufig macht der Kaolin nur einen geringen Prozentsatz des Rohkaolins aus, dessen Beimengungen zwischen feinstem Korn bis zu grofsen Gesteinsknollen schwanken.

Durch Schlämmen wird der Kaolin so weit als möglich von den Gesteinstrümmern getrennt, niemals aber völlig davon befreit.

Zur Massebereitung wird der geschlämmte Kaolin mit gemahlenem Quarz und Feldspat auf Rührwerken naſs innig gemischt.

Die geformten Stücke erhalten beim ersten Glühbrande nur so viel Festigkeit, daſs sie durch die Glasur gezogen werden können, ohne zu zerbrechen. Diese Glasur besteht aus einem Gemisch von Feldspat, Quarz, Gips oder Kalkspat, Kaolin und Porzellanscherben, welche auf der Mühle gut zusammengemahlen werden und zum Glasiren durch Umrühren in Wasser suspendirt erhalten werden. Beim Eintauchen der verglühten Porzellangegenstände in diesen Glasurschlamm wird das Wasser von dem sehr porösen Scherben begierig aufgesogen und das Glasurgemenge bleibt in gleichmäſsiger Schicht auf dem Scherben zurück. Nach dem Trocknen wird die sehr schwer schmelzbare hochsilicirte Glasur bei einer Temperatur, welche Goldschmelzhitze weit übersteigt, auf den Scherben aufgeschmolzen, wobei letzterer zu einem mehr oder weniger durchscheinenden Körper zusammenfrittet.

Hart- und Weichporzellan. Solches Hart- oder Feldspatporzellan, dessen Gehalt an Thonerdesilikat zwischen 40 bis 80 Prozent schwankt, ist wohl zu unterscheiden von dem Weich- oder Knochenporzellan, dem pâte tendre, welches als Fluſsmittel Knochenasche enthält, sonst aber ebenfalls aus Thonerdesilikat und Quarz besteht und mit einer bleiischen Glasur belegt wird.

Mörtelmaterialien. Der gebrannte Kalk (S. 526) ist einer der wichtigsten Stoffe der chemischen Groſsindustrie. Er wird zur Herstellung von Mörtel, einem Gemenge von gelöschtem Kalk mit Sand, verwendet und durch Brennen von kohlensaurem Calcium erhalten; Beimengungen von Thonerdesilikat, Thon und Magnesia verlangsamen, je nach der Menge, das Löschen des Kalkes oder verhindern es gänzlich; solcher Kalk heiſst magerer bezw. todtgebrannter Kalk und ist als Bindemittel für Bausteine und zum Verputz nicht brauchbar. Höchst wertvoll sind aber diese Beimengungen des Kalkes für die Anwendung zu Bindemitteln, die auch im Wasser erhärten; während nämlich die bindende Wirkung des ersterwähnten sogenannten Luftmörtels auf Kohlendioxydaufnahme aus der Luft und Übergehen in den harten Marmor beruht, gewinnen die Wassermörtel oder Cemente ihre Härte durch chemische Bindung von Wasser an die Silikate der Thonerde und des Kalkes. Die Cemente kommen natürlich in Italien als Puzzolane vor, vulkanische Tuffe, durch Zertrümmerung von Laven entstanden, dann als Duck- oder Tuffstein (gepulvert Trass genannt) am Rhein, in der Eifel und in Bayern, als Santorinerde von der griechischen Insel Santorin und als Bimsstein. Nach ihrer Zusammensetzung und der künstlichen Darstellung unterscheidet man Puzzolancemente, welche nur wenig Kalk enthalten (bis 8 Prozent CaO), Romancemente, schwach gebrannte Cemente mit überschüssigem, freiem Ätzkalk (etwa 50 Prozent CaO) und den bei Weitem wichtigsten Portlandcement; dieser wurde bereits 1824 in England künstlich dargestellt durch Brennen der Mischungen von Kalkstein und Thon, in Deutschland erst seit 1852. Die chemische Zusammensetzung des Portlandcements kann zwischen ziemlich weiten Grenzen schwanken; ein wesentliches Erfordernis desselben ist aber, daſs fast aller Kalk in chemischer Verbindung in ihm enthalten ist. Er wird im Groſsen dargestellt durch Brennen einer innigen Mischung von Kalk und Mergel (als wesentlichste Bestandteile) bis zur Sinterung, und darauf folgender Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit; dieses feine, grünlichgraue Pulver vom specifischen Gewicht 3,05 bis 3,2, welches, mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, in wenigen Stunden unter kaum fühlbarer Erwärmung „abbindet“ oder „anzieht“, wird dadurch fest und erhärtet nach Wochen und Monaten zu Stein, ohne sein Volumen zu verändern.

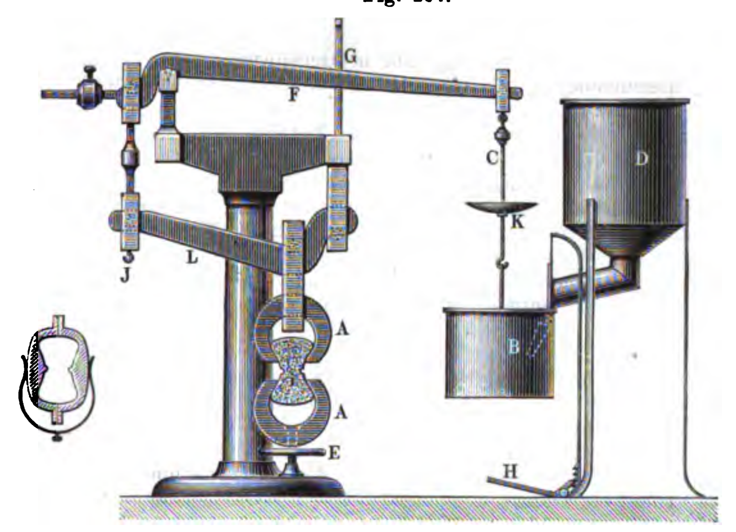
Die Zusammensetzung von Portlandcement ist etwa folgende:

CaO . . .	54	bis	62	Proz.		Alkali . .	0,6	bis	3	Proz.
MgO . .	0,6	〃	2,4	〃		SO_3 . . .	0,3	〃	1	〃
SiO_2 . . .	21	〃	24	〃		CO_2 . . .	0,8	〃	4	〃
Al_2O_3 . .	7	〃	11	〃		Wasser . .	0,5	〃	2	〃
Fe_2O_3 . .	3	〃	6	〃						

Prüfung des Cements.

Die Prüfung des Cements besteht wesentlich in der Bestimmung seiner Festigkeit, die durch zwei verschiedene Proben ermittelt wird. Die Zug-


Fig. 264.



Prüfung des Cements auf Zugfestigkeit.

festigkeit wird an lemniscatenförmigen Stücken (Figur 264) festgestellt, die bereits kürzere oder längere Zeit im Wasser gelegen haben. Aus *D* fliefst feines Schrot in den Eimer *B*; wenn infolge dieser Belastung das zwischen die Bügel *AA* eingeschaltete Cementstück zerreifst, so hört der Zulauf von Schrot selbstthätig auf und *B* kann gewogen werden. Zur Feststellung der Druckfestigkeit belastet man in sehr kräftigen Stahlapparaten würfelförmige Cementstücke, bis sie zermalmt werden. Das specifische Gewicht ermittelt man aus der beim Eintragen einer gewogenen Menge (30 g) Cement in Weingeist entstehenden Volumzunahme.

Gallium, Ga.

Synonymon: Ekaaluminium.

Atomgewicht Ga = 69,50. Specifisches Gewicht 5,96 bei 24,5°. Schmelzpunkt 30,15°.

Gallium ist von Lecoq de Boisbaudran 1875 in der Zinkblende von Pierrefitte (Pyrenäen) mit Hülfe des Spektroskops aufgefunden worden; man hat es später auch in anderen Blenden gefunden, wenn auch immer nur in sehr geringen Mengen.

Das Gallium bietet ein hohes theoretisches Interesse, weil es eines derjenigen Metalle ist, deren Existenz Mendelejeff bereits 1869 vorausgesagt

hatte. Gallium ist von den hypothetischen Elementen Mendelejeff's zuerst wirklich gefunden worden; eine ganze Reihe von Eigenschaften des Mendelejeff'schen Ekaaluminiums und seiner Verbindungen stimmen gut mit denen des Galliums und seiner Verbindungen überein. So z. B. gab Mendelejeff das Atomgewicht des Ekaaluminiums zu etwa 68 an, Gallium hat das Atomgewicht 69,5; das specifische Gewicht sollte nach Mendelejeff 6,0 sein, man fand 5,96 (bei 24,5°). Ferner fanden sich folgende Eigenschaften des Ekaaluminiums beim Gallium wieder: die dem Aluminium entsprechende beständige Oxydform Ga_2O_3, die Flüchtigkeit der Chlorverbindungen des Galliums, die im Vergleich zum Aluminiumsulfid gröfsere Beständigkeit des Galliumsulfids Ga_2S_3 gegen Wasser, sowie seine Fällbarkeit durch Schwefelammonium (allerdings nur bei Gegenwart anderer Metallsalze).

Die Untersuchung des Galliums wird durch sein aufserordentlich geringes Vorkommen sehr erschwert; so lieferten 4000 kg einer schwarzen Blende von Bensberg am Rhein nur 50 g des Metalles.

Das freie Metall, erhalten durch Elektrolyse einer konzentrirten alkalischen Lösung seines basischen Sulfats, ist bläulichweifs und hart, schmilzt bei 30,15° und hat das specifische Gewicht 5,96 bei 24,5°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur; das einmal geschmolzene Metall, welches bei 24,7° das specifische Gewicht 6,07 zeigt, bleibt leicht, selbst bei Winterkälte, in überschmolzenem Zustande. In Salzsäure und Alkalien löst sich Gallium leicht unter Wasserstoffentwickelung auf, von siedendem Wasser wird es nicht angegriffen.

Galliumoxyd Ga_2O_3, durch Glühen des Nitrates erhalten, bildet eine weifse Masse, die, im Wasserstoffstrome erhitzt, sublimirt. Das Hydroxyd $Ga(OH_3)$ fällt aus den Lösungen der Salze durch Alkalien als ein weifser, flockiger, im Überschufs des Fällungsmittels löslicher Niederschlag.

Galliumdichlorid $GaCl_2$, erhalten durch Erhitzen von Galliumtrichlorid mit Metall, bildet weifse Krystalle, die bei 164° schmelzen und bei etwa 535° sieden; sie zeigen, ähnlich dem Metall, starke Überschmelzung.

Galliumtrichlorid $GaCl_3$ entsteht beim Erhitzen von Gallium in Chlorgas; es schmilzt bei 75,5° und erstarrt dann zu grofsen, weifsen, an der Luft rauchenden hygroskopischen Krystallen, die bei 215 bis 220° sieden. Die Dampfdichte entspricht bei 440° der obigen Formel $GaCl_3$. Aufserdem scheint noch eine sehr flüchtige, durch blofse Handwärme sublimirbare Modifikation des Galliumtrichlorids zu existiren.

Galliumnitrat $Ga(NO_3)_3$ und Galliumsulfat $Ga_2(SO_4)_3$ sind weifse, sehr zerfliefsliche Körper. Die verdünnte Sulfatlösung scheidet beim Erhitzen ein basisch schwefelsaures Salz ab, das zur Darstellung des Metalles dient (vgl. oben). Mit Ammoniumsulfat entsteht ein Alaun, der in seinen Eigenschaften durchaus dem gewöhnlichen Ammoniakalaun gleicht.

Galliumsulfid Ga_2S_3 wird aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff oder (bei Gegenwart anderer Metallsalze) aus ammoniakalischer Lösung durch Schwefelammonium gefällt (vgl. Zink).

Zum Nachweis des Galliums und zur Prüfung auf seine Reinheit dient das Spektroskop. Das Spektrum des Galliums zeichnet sich durch zwei violette Linien aus.

Indium, In.

Atomgewicht In = 113,1. Specifisches Gewicht 7,42 bei 17°. Schmelzpunkt 176°.

Das Indium kommt, wie das Gallium, nur in sehr geringen Mengen in der Natur vor, nämlich in einigen Zinkblenden zu Freiberg und am

Harz. In einer Freiberger Zinkblende wurde es 1863 von Reich und Richter mittels des Spektroskops gefunden, und zwar zufällig, als man nach dem zwei Jahre vorher entdeckten Thallium suchte.

Das Indium erweist sich in seinen Eigenschaften durchaus als ein Analogon des Aluminiums und Galliums.

Das Metall ist silberweifs, weich und zähe, hat das specifische Gewicht 7,42 bei 17°, schmilzt bei 176° und verflüchtigt sich erst bei Weifsglut. In Salzsäure und Schwefelsäure ist es nur schwierig unter Wasserstoffentwickelung löslich, sehr leicht dagegen in Salpetersäure; gegen siedendes Wasser ist es beständig; an der Luft zur Rotglut erhitzt, verbrennt es mit blauvioletter Flamme zu hellgelbem Oxyd In_2O_3. Dieses Oxyd ist bei Weifsglut noch unschmelzbar und hat das specifische Gewicht 7,18.

Das Indiumhydroxyd $In(OH)_3$ gleicht in seiner Darstellung und seinen Eigenschaften dem Aluminium- und Galliumhydroxyd.

Indiumtrichlorid $InCl_3$ entsteht wie $AlCl_3$ und $GaCl_3$ durch Erhitzen des Metalles oder eines Gemenges von Oxyd und Kohle im Chlorstrome; es sublimirt, ohne vorher zu schmelzen, in weifsen, sehr hygroskopischen Krystallen bei etwa 500°; der Dampf hat bei Hellrotglut das specifische Gewicht 7,6 und entspricht der obigen Formel $InCl_3$. Ein Dichlorid des Indiums $InCl_2$ ist durch Erhitzen des Metalles im Chlorwasserstoffstrome erhalten worden; es ist eine bernsteingelbe Flüssigkeit, die zu einer weifsen Krystallmasse erstarrt und schon durch Wasser zu Trichlorid und metallischem Indium zersetzt wird; es ist aber in der Wärme sehr beständig. Das dem Galliumdichlorid in Darstellung und Eigenschaften entsprechende Indiumsalz ist aber nicht das Dichlorid, sondern das Monochlorid $InCl$.

Indiumnitrat $In(NO_3)_3 + 3H_2O$ und Indiumsulfat $In_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ sind den entsprechenden Gallium- bezw. Aluminiumverbindungen ganz ähnlich; auch bildet das Sulfat mit Ammoniumsulfat einen Alaun vom Schmelzpunkt +36°. Gegen Schwefelwasserstoff verhalten sich Indiumlösungen einerseits dem folgenden Analogon des Aluminiums, dem Thallium, andererseits den in horizontaler Reihe benachbarten Elementen Cadmium und Zinn ähnlich; Indiumsulfid In_2S_3 ist braun, aber aus den Lösungen der Salze fällt durch Schwefelwasserstoff das gelbe Sulfhydrat, welches durch Schwefelammonium nur wenig gelöst, gröfstenteils aber in eine voluminöse weifse Masse verwandelt wird.

Dem Indium gehören zwei scharfe Linien, eine blaue und eine violette, an (Wellenlängen 451 und 410 mμ, s. die Spektraltafel S. 538).

Thallium, Tl.

Atomgewicht Tl = 222,61. Specifisches Gewicht 11,8 bis 11,9. Schmelzpunkt gegen 290°.

Vorkommen.

Das Thallium kommt, wahrscheinlich an Schwefel gebunden, in der Natur, wie es scheint, ziemlich verbreitet vor: so in verschiedenen Rohschwefelsorten, die aus kupferhaltigen Kiesen gewonnen werden; in Schwefelkiesen, namentlich kupferhaltigen; im Schlamme der Bleikammern gewisser Schwefelsäurefabriken, namentlich jener zu Lille, Oker am Harze und Aachen; im Carnallit von Stafsfurt und in der Nauheimer Sole. Auch im Crookesit, einem schwedischen, aus einer Verbindung von Selen mit Kupfer und Thallium bestehenden

Minerale, welcher etwa 17,25 Prozent Thallium enthält, sowie in dem ähnlichen Berzelianit, im Lepidolith und Glimmer hat man es aufgefunden.

Darstellung.

Zur Bereitung von Thalliumverbindungen geht man am besten von thalliumhaltigen Zinklaugen (vergl. S. 546) aus. Zinkblech fällt aus solchen Laugen metallisches Thallium neben Kupfer und Cadmium; durch verdünnte Schwefelsäure geht das Thallium leicht wieder in Lösung und wird durch Jodkalium als Jodür Tl J niedergeschlagen, während Cadmium dadurch nicht gefällt wird. Das Jodür wird durch Abdampfen mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt und dieses elektrolysirt.

Eigenschaften.

Das Thallium ist ein äufserlich dem Blei sehr ähnliches Metall; es besitzt auf frischen Schnittflächen vollkommenen Metallglanz, aber nicht den bläulichen Schein des Bleies, sondern eine mehr silberweifse Farbe; an der Luft läuft es an, oxydirt sich an feuchter Luft sehr rasch, und löst sich bei Zutritt von Luft und Wasser in letzterem als Hydroxyd und kohlensaures Salz auf. Man verwahrt es daher am besten in luftfreiem Wasser, welches es bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, oder in Glycerin. Es ist sehr weich, etwa wie Natrium, färbt auf Papier ab, schmilzt bei 290° und verflüchtigt sich in der Rotglut. Beim Abkühlen erstarrt das geschmolzene Metall zu einer Masse von krystallinischem Gefüge. Beim Schmelzen oxydirt sich ein beträchtlicher Teil des Metalls.

Thallium löst sich leicht in Schwefelsäure und Salpetersäure, schwieriger in Salzsäure. Das Wasser zersetzt es weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, wohl aber bei Gegenwart von Säuren. Mit Chlor verbindet es sich beim Erwärmen unter Feuererscheinung.

Besonders charakteristisch für Thalliumverbindungen ist ihr Flammenspektrum. Dasselbe zeigt nämlich eine einzige hellgrüne Linie von grofser Intensität (Wellenlänge 535, vgl. die Spektraltafel S. 478). Dies Verhalten hat zur Entdeckung des Thalliums geführt, auch sein Name rührt von der grünen Linie des Spektrums her (*θάλλος*, *thallos*, grüner Zweig).

Thalliumoxydul.

Thalliumoxydul Tl_2O entsteht bei der Oxydation des Thalliums an der Luft und beim Erhitzen des Hydroxyduls auf 100° als schwarzes Pulver, welches aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich in Wasser zu Hydroxydul auflöst, gegen 300° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt.

Thalliumoxyd.

Thalliumsesquioxyd Tl_2O_3 entsteht beim Erhitzen des Thalliums im Sauerstoffgas als schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich geglüht in Thalliumoxydul und Sauerstoff zersetzt und ist eine schwache Base, in Säuren zu den sogenannten Thalliumoxydsalzen löslich.

Thalliumhydroxydul.

Thalliumhydroxydul $TlOH + H_2O$ bildet sich bei der Oxydation des Thalliums an feuchter Luft, wird aber rein erhalten durch Fällung eines Thalliumoxydulsalzes mit Ätzbaryt. Gelbe, rhombische Prismen, in Wasser und Alkohol löslich; reagirt stark alkalisch und ist eine starke Base. Zerfällt beim Erhitzen in Oxydul und Wasser.

Thalliumhydroxyd $\overset{III}{Tl}O-OH$, ein braunes Pulver, zerfällt beim Erwärmen in Oxyd und Wasser, bei stärkerem Erhitzen in Oxydul und Sauerstoff.

Thalliumnitrate.

Das Thallonitrat $TlNO_3$ krystallisirt in grofsen, rhombischen Säulen vom specifischen Gewicht 5,6, die bei etwa 205° ohne Zersetzung schmelzen. Der Thalliumsalpeter löst sich unter Temperaturerniedrigung leicht in Wasser: 100 g bedürfen zur Lösung etwa 1 Liter Wasser von Zimmertemperatur, 230 g Wasser von 58°, bei 107° aber nur 17 g Wasser. Die Lösung

reagirt neutral; in Alkohol ist das Salz unlöslich. Thallinitrat $Tl(NO_3)_3$ krystallisirt mit 3 bis 4 Molekülen Wasser, ist zerfließlich und leicht zersetzlich.

Thallium und Schwefel.

Aus alkalischen oder schwach sauren Lösungen des Thalliumhydroxyduls oder der Thallosalze fällt Schwefelwasserstoff Thalliumsulfür (Thallosulfid) Tl_2S als amorphen oder krystallinischen Niederschlag (mikroskopische Tetraeder) von fast schwarzer (dunkelbrauner) Farbe, leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, schwerer in Salzsäure oder in organischen Säuren. Thalliumsulfid oder Thallisulfid Tl_2S_3 ist eine schwarze, weiche Masse; es vereinigt sich mit Alkalisulfiden zu Sulfosalzen. Thallosulfat Tl_2SO_4 krystallisirt in rhombischen Prismen und ist mit Kaliumsulfat isomorph. Es giebt mit letzterem Salze einen Thalliumalaun $\overset{III}{Al}\overset{I}{Tl}(SO_4)_2 + 12 H_2O$, der dem Kaliumalaun ganz ähnlich ist. Das wenig beständige Thallisulfat $Tl_2SO_4 + 7H_2O$ bildet eine andere Reihe von Alaunen, in denen das Aluminium der gewöhnlichen Alaune durch dreiwertiges Thallium ersetzt ist.

Thalliumchlorür.

Thalliumchlorür TlCl wird aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Salzsäure als körniger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag gefällt. Schwer löslich in Wasser, ist daher zum Nachweis des Thalliums geeignet, giebt aber mit Platinchlorid ein dem Kaliumplatinchlorid entsprechendes Doppelsalz Tl_2PtCl_6.

Das Thalliumbromür TlBr und Thalliumjodür TlJ gleichen in hohem Grade dem Bromsilber und Jodsilber, nur ist das Thalliumjodür frisch gefällt etwas dunkler gelb als das Jodsilber. Sie sind noch viel schwerer in Wasser löslich als Thalliumchlorür; 1 g Thalliumjodür bedarf zur Lösung etwa 10 Liter kaltes, aber nur 800 ccm siedendes Wasser.

Thalliumfluorür TlF ist dagegen außerordentlich leicht löslich in kaltem Wasser (1 g in $1^1/_4$ ccm) und fällt beim Erwärmen der Lösung heraus; es krystallisirt in farblosen Oktaedern.

Thalliumchlorid.

Thalliumchlorid $TlCl_3$ entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf das Chlorür, bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle, zersetzt sich aber bei 100° in Chlorür und Chlorgas.

Thallium und Kohlenstoff.

Thallokarbonat Tl_2CO_3 bildet sich bei der Oxydation des Thalliums an feuchter Luft, und beim Sättigen des Hydroxyduls mit Kohlensäure, krystallisirt in prismatischen Nadeln und löst sich in 20 Teilen Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit.

Thalliumglas.

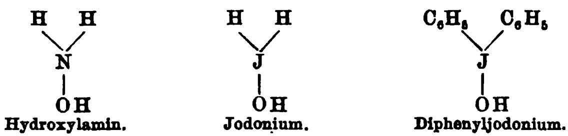
Thallosilikat (S. 537) kann die Stelle von Alkalisilikat im Glase vertreten; ein mit Thalliumkarbonat aus Mennige und Quarzsand hergestelltes Flintglas ist leicht schmelzbar, härter, schwerer (specifisches Gewicht 5,6) und von höherem Brechungsindex (bis 1,97) als das gewöhnliche Flintglas: man hat solches Thalliumglas zu optischen Zwecken empfohlen (Lamy).

Physiologische Wirkung.

Auch die schwer löslichen Thalliumsalze werden, innerlich gegeben, resorbirt; man hat versucht, Thalliumverbindungen an Stelle des Quecksilbers medikamentös zu verwenden. Sie wirken giftig (Ernährungsstörungen, Speichelfluß, wie bei Quecksilber; Herzaffektionen, wie bei Kalium).

Jodoniumverbindungen.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Jodosoverbindungen (z. B. Jodosonaphtalin, $C_{10}H_7 . JO$) entstehen starke Basen, welche sich von einem dem Hydroxylamin analogen hypothetischen Jodonium ableiten.



Hydroxylamin. Jodonium. Diphenyljodonium.

Die Jodoniumderivate haben grofse Ähnlichkeit mit den Thalliumverbindungen; ihre Salze sind ebenfalls giftig.

Geschichtliches.

Das Thallium wurde 1861 von Crookes mit Hülfe der Spektralanalyse im Selenschlamm der Schwefelsäurefabrik zu Tilkerode am Harz entdeckt. Seine genauere Untersuchung und die Feststellung der metallischen Natur des Thalliums unternahm Lamy 1862.

Die Entdeckung des merkwürdigen Metalles, welches durchaus nicht in die elektrochemische Spannungsreihe von Berzelius hineinpassen wollte, war von aufserordentlicher theoretischer Bedeutung. In seinem Hydroxydul und Karbonat den Alkalien täuschend ähnlich, in den Halogenverbindungen dem Silber und dem Golde analog, in dem Aussehen des Metalles und des Sulfürs sehr an das Blei erinnernd, bildete das Thallium plötzlich eine Brücke zwischen zwei Gruppen von Metallen, deren Eigenschaften scheinbar in diametralem Gegensatze zu einander standen.

Scandium, Sc; Yttrium, Y; Lanthan, La; Ytterbium, Yb.

Atomgewichte: Sc = 43,78; Y = 88,35; La = 137,59; Yb = 171,88.

Während die bisher behandelten dreiwertigen Erdmetalle sich direkt an das Aluminium anschliefsen und nur das letzte Glied der Reihe, das Thallium, in seinem Verhalten eine gewisse Unsicherheit zeigt, die durch sein ungewöhnlich hohes Atomgewicht bedingt ist, giebt es noch eine Nebenreihe von Erdmetallen, welche ebenfalls dreiwertig sind, wie das Aluminium, aber in ihrem Verhalten mehr an das Bor (S. 375) erinnern. Das erste Element dieser Reihe ist das Scandium oder Ekabor.

Scandium.

Das Scandium findet sich im Euxenit, Gadolinit, Yttrotitanit und Keilhauit. Es ist in freiem Zustande noch nicht isolirt worden; das Scandiumsesquioxyd Sc_2O_3 erhält man durch Glühen seines Hydroxyds oder Nitrats als ein weifses, lockeres, unschmelzbares Pulver vom specifischen Gewicht 3,86, das beim Kochen in konzentrirter Salzsäure und Salpetersäure löslich ist. Das Hydrat $Sc(OH)_3$ fällt als gelatinöser Niederschlag aus den Salzlösungen durch Alkalien und ist im Überschufs derselben nicht löslich. Das Nitrat krystallisirt in kleinen Prismen und wird beim Erhitzen leicht zersetzt. Das Sulfat $Sc_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ bildet mit Kaliumsulfat ein Kaliumscandiumsulfat $Sc_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$, das sich in warmem Wasser, nicht aber in Kaliumsulfatlösung auflöst. Das Funkenspektrum des Scandiumchlorids zeigt eine grofse Anzahl sehr heller Linien.

Geschichtliches.

Mendelejeff hatte bereits im Jahre 1869 die Existenz einer ganzen Reihe dreiwertiger Elemente vorausgesagt, welche sich in ihren Eigenschaften an das Bor anschliefsen sollten. Das erste dieser Elemente nannte er Ekabor und berechnete, dafs es ein Atomgewicht 44 und ein Oxyd vom specifischen Gewicht $3^1/_2$ besitzen müsse. Nilson und Cleve entdeckten 1879 das Ekabor in den genannten skandinavischen Mineralien und gaben ihm daher den Namen Scandium.

Yttrium.

Das Yttrium findet sich im Gadolinit, Yttrialit, Kainosit, Arrhenit, Yttrotitanit (Keilhauit), Fergusonit, Yttrotantalit, Polykras, Euxenit, Xenotim. Es läfst sich durch die Löslichkeit seines Kaliumdoppelsulfats leicht von anderen Erden trennen und durch das neutrale Chromat reinigen

(Muthmann und Böhm). Es wurde von Cleve untersucht; das Metall ist ein graues, politurfähiges Pulver, das mit glänzendem Lichte zu glutbeständigem Y_2O_3 verbrennt; diese Eigenschaft des Yttriums findet Anwendung zur Herstellung von Glühstrümpfen (vgl. S. 584). Die Salze der Yttererde sind gut krystallisirende Verbindungen. Das gallertartige Oxydhydrat absorbirt Kohlensäure. Yttriumcarbid C_2Y vom specifischen Gewicht 4,13 entwickelt mit Wasser 72 Prozent Acetylen.

Geschichtliches.

Gadolin fand 1794 im Gadolinit von Ytterby eine besondere Erde, welche Eckeberg 1797 als Yttererde bezeichnete. Diese Yttererde war aber noch ein Gemenge von sehr vielen schwer trennbaren Metalloxyden; erst Mosander zeigte 1843 Methoden, aus diesem Gemische eine reine Yttererde mit dem verhältnismäfsig niedrigen Atomgewicht 88 abzuscheiden.

Lanthan.

Das Lanthan findet sich namentlich im Cerit; die daraus dargestellten Oxyde (Ceriterden) geben eine lanthanreiche Lösung, wenn man sie mit ganz unzureichenden Mengen von verdünnter Salpetersäure in der Hitze behandelt. Man verwandelt die Lösung in trockenes Sulfat, löst dieses in Eiswasser und erwärmt auf 25 bis 40°, wobei Lanthansulfat ausfällt, welches durch häufige Wiederholung dieses Verfahrens rein erhalten wird. Lanthancarbid LaC_2 bildet hellgelbe Krystalle vom specifischen Gewicht 5,0 und entwickelt mit Wasser Acetylen. Das Lanthan hat seinen Namen daher erhalten, dafs es bei der Untersuchung der Ceriterden zunächst sich der Wahrnehmung entzog (vom griechischen *λανθάνειν*, *lanthanein*, sich verbergen).

Geschichtliches.

Ytterbium.

Ytterbium trennt man von Scandium, mit dem es gemeinsam im Euxenit vorkommt, durch Erhitzen der gemischten Nitrate: dabei bleibt das Scandiumoxyd als schwer löslich zurück. Die Trennung ist aufserdem möglich durch das unlösliche Kaliumdoppelsalz des Scandiums. Ytterbium wurde von Nilson untersucht. Ytterbiumoxyd Yb_2O_3 bildet ein weifses, glutbeständiges Pulver vom specifischen Gewicht 9,175. Das Oxyd bildet süfs schmeckende, krystallisirende Salze. Das Oxydhydrat, welches durch Ammoniak gelatinös abgeschieden wird, zieht so wie Yttriumhydroxyd an der Luft Kohlensäure an.

Titan, Ti; Zirkon, Zr.

Atomgewichte: Ti = 47,79; Zr = 89,72.

Eine Reihe vierwertiger Erdmetalle schliefst sich an Kohlenstoff und Silicium an; sie zeigen unter einander eine sehr grofse Ähnlichkeit im Verhalten.

Titan.

Das Titan ist sehr verbreitet, aber nirgends in reichlicher Menge vorhanden. In dampfförmigem Zustande ist es in der Sonnenatmosphäre enthalten; auch findet man es als Cyanstickstofftitan in Hochöfensublimaten. Die wichtigeren Mineralien, in welchen Titan enthalten ist, sind: Anatas, Rutil, Brookit, Titanit (kieselsaures Calcium mit Titansäureanhydrid), Perowskit (titansaures Calcium), Äschynit (Titansäure, Niobsäure, Cer- und Lanthanoxyde enthaltend) und endlich Titaneisen (titansaures Eisenoxydul). Der Bauxit von Baux und von Arkansas enthält nach Brauner 3 bis $3^1/_2$ Prozent Titan. Durch die Verwitterung der Gesteinsarten, in denen titanhaltige Mineralien vorkommen, gelangt das Titan in den Boden und von hier in kleinen Mengen in den Pflanzen- und Tierkörper.

Titanmetall.

Das metallische Titan wird durch Schmelzen von Fluortitankalium mit Natrium und Zink unter einer Decke von Kochsalz als graues, mit grofsem Glanze verbrennendes Metallpulver erhalten.

Titandioxyd.

Titandioxyd TiO_2 ist als Rutil dem Zinnstein isomorph. Als Anatas bildet es ebenfalls quadratische Krystalle, welche sich aber nicht auf die des Rutils zurückführen lassen; als Brookit endlich krystallisirt es im rhombischen Systeme; es ist demnach trimorph.

Künstlich dargestellt ist es entweder ein weißes Pulver, welches beim Glühen gelb und braun wird, aber nicht schmilzt, oder es stellt Krystalle dar, welche mit denen des natürlich vorkommenden Rutils übereinstimmen; in letzterer Form erhält man es durch Glühen der amorphen Titansäure in einem Strome von Chlorwasserstoffgas, oder noch vollkommener dem Rutil gleichend, durch Zersetzung des titansauren Zinnoxyduls durch Kieselerde in der Glühhitze. Im Wasserstoffstrome geglüht, verwandelt sich das Dioxyd in das alaunbildende Sesquioxyd Ti_2O_3. Die Titansäure (Titansäurehydrat), durch Behandlung des Dioxyds mit konzentrirter Schwefelsäure in der Hitze und Fällung der mit Wasser verdünnten Lösung mit Kalilauge dargestellt, ist ein flockiger Niederschlag, leicht löslich in verdünnten Säuren. Ihre Zusammensetzung soll der Formel $Ti(OH)_4$ (analog der Kiesel- und Zinnsäure) entsprechen, aber beim Kochen zersetzt sie sich und läßt Metatitansäure $TiO(OH)_2$ zurück. Die titansauren Salze kommen teils natürlich vor, wie im Sphen oder Titanit als titansaures Calcium und im Titaneisen als titansaures Eisenoxydul, teils werden sie durch Zusammenschmelzen, oder auch auf nassem Wege künstlich erhalten. In Wasser sind sie meistens unlöslich. Ähnlich der Kieselsäure bildet auch die Titansäure Polysäuren.

Titansäure.

Außer dem Dioxyd und Sesquioxyd bildet das Titan noch ein Monoxyd TiO und ein Trioxyd TiO_3.

Stickstofftitan.

Das Titan hat eine außerordentlich große Neigung zur Vereinigung mit Stickstoff und bildet damit eine Reihe verschiedener krystallisirter Verbindungen; der beim Erhitzen des Titanmetalles im Stickgase bei 800° entstehende Körper besitzt die einfache Zusammensetzung TiN.

Titanchlorid.

Durch Glühen von Rutilpulver mit Kohle im trockenen Chlorgase erhält man Titantetrachlorid $TiCl_4$ als farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,76, welche bei 135° siedet, in ihren Eigenschaften außerordentlich an das Chlorsilicium (S. 467) und an das Germaniumtetrachlorid (S. 473) erinnert und mit Wasser sich sofort in Titansäure und Salzsäure zersetzt. Außerdem existirt ein Trichlorid $TiCl_3$ und ein Titanchlorür $TiCl_2$. Titanfluorkalium $K_2TiF_6 + H_2O$ krystallisirt in monoklinen Blättern, welche bei 0° 177 Teile Wasser zur Lösung erfordern, aber in heißem Wasser leicht löslich sind.

Cyanstickstofftitan.

Ein Titancarbid TiC kommt in stahlgrauen kleinen Würfeln im Gußeisen vor; Cyanstickstofftitan $TiCN$ bildet kupferrote, glänzende Würfel, die sich in Hochofenschlacken vorfinden.

Geschichtliches.

Das Titan wurde 1791 von Gregor im Titaneisen entdeckt. Klaproth wies es bald darauf im Rutil nach, und studirte seine chemischen Verhältnisse näher.

Zirkon.

Zirkonium kommt in einigen seltenen Mineralien, so als Silikat $ZrSiO_4$ im Zirkon (Hyacinth) vor; in Nordkarolina ist der Zirkon in größeren Ablagerungen vorhanden.

Das Material ist in kompaktem Zustande nicht bekannt; man erhält es als schwarzes Pulver oder als krystallinische, antimonähnliche Blättchen vom specifischen Gewicht 4,15. Das Pulver ist selbstentzündlich, die Krystalle verbrennen erst im Knallgasgebläse. Von den Säuren wirkt nur die Flußsäure leicht auf Zirkonium ein.

Zirkonoxydhydrat $Zr(OH)_4$, ein weifser, voluminöser, in Säuren löslicher Niederschlag, geht beim Erhitzen unter Erglühen in das sehr harte, unschmelzbare, weifse Zirkoniumdioxyd ZrO_2 über. Zirkondioxyd oder Zirkonerde giebt, im Knallgasgebläse erhitzt, ein blendendweifses Licht (Zirkonlicht, S. 124); Zirkonerde findet daher auch hier und da Verwendung für Glühstrümpfe (vgl. unten). Mit Ätzkali geschmolzen, geht das Oxydhydrat in zirkonsaures Kalium über (ähnlich wie Silicium). Zirkoniumwasserstoff ZrH_2, aus Zirkonerde mit Magnesium im Wasserstoffstrome erhalten, ist eine schwarze Masse. Zirkonchlorid $ZrCl_4$ und Zirkonfluorid ZrF_4 gleichen ganz den analogen Titanverbindungen. Das Carbid des Zirkoniums ZrC_2 ist bei 100° gegen Wasser noch beständig und bildet schöne, undurchsichtige, sehr harte, nur im elektrischen Ofen schmelzbare Krystalle.

Cer, Ce (Praseodym, Pr; Neodym, Nd; Samarium, Sa).

Atomgewichte: Ce = 138,00; Pr = 139,41; Nd = 142,52; Sa = 149,20.

Das Cer ist ein zwar nicht sehr häufig, aber doch in nicht unbeträchtlichen Mengen vorkommendes Element. Der Cerit enthält etwa 60 Prozent Cer; aufserdem wurde das Cer noch in zahlreichen schwedischen, grönländischen, finnischen und amerikanischen Mineralien gefunden.

Darstellung.

Ausgangsmaterial für die Darstellung des Cers und der es begleitenden selteneren Ceritmetalle ist aufser dem Cerit neuerdings namentlich der Monazitsand geworden, von dem in Brasilien und besonders in Nordkarolina grofse Lager aufgefunden worden sind, welche ihres Thorgehaltes wegen ausgebeutet werden. Man schliefst den Sand mit konzentrirter Schwefelsäure auf, calcinirt die erhaltenen Sulfate und trägt sie in fein gepulvertem Zustande unter gutem Umrühren in ein Gemisch von Wasser und Eis ein. Aus der Lösung wird das Cer durch Natriumsulfat gefällt; auch Ammoniumpersulfat ist ein geeignetes Reagens zur Scheidung der Ceriterden (Witt und Theel).

Cermetall.

Das freie Cer wird durch Elektrolyse des Chlorids als ein eisengraues, sehr dehnbares Metall vom specifischen Gewicht 6,73 erhalten. Das Metall verbrennt an der Luft sehr leicht unter heller Lichterscheinung zu Cerdioxyd CeO_2. Der Cerwasserstoff CeH_2 wird durch Einwirkung von Wasserstoffgas auf ein Gemenge von Cerdioxyd und Magnesium als braunrote, mit Flamme brennbare Masse erhalten.

Von den Oxyden des Cers, dem Cersesquioxyd Ce_2O_3, dem Cerdioxyd CeO_2 und dem orangebraunen Certrioxyd CeO_3 ist nur das Dioxyd glühbeständig; die Mehrzahl der charakteristischen Salze leitet sich aber von dem dreiwertigen Cer ab; wichtig für die Abscheidung ist die Eigenschaft des Cerosulfats $Ce_2(SO_4)_3$, mit Natriumsulfat ein in Wasser schwer lösliches, in konzentrirter Glaubersalzlösung fast ganz unlösliches Doppelsalz zu liefern (100 ccm einer solchen Lösung enthalten nur 5 mg Cer). Die Salze des vierwertigen Cers sind gelb; das Cerisulfat $Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$ geht leicht in basische Sulfate über. Cercarbid C_2Ce stellt durchsichtige, rötlichgelbe Krystalle vom specifischen Gewicht 5,23 dar, und entwickelt mit Wasser Acetylen.

Geschichtliches.

Das Cer wurde 1803 gleichzeitig von Klaproth sowie von Berzelius und Hisinger entdeckt; seinen Namen hat das Metall, wie auch das

Mineral Cerit, aus dem es dargestellt wurde, von dem damals entdeckten Planeten Ceres.

Das Cer hat ein nur um 1,5 Einheiten höheres Atomgewicht als das Lanthan, und mit diesem Umstande hängt offenbar die merkwürdige Erscheinung zusammen, dafs das Cer, ein im Grunde vierwertiges Element, in den Salzen mit Vorliebe dreiwertig auftritt, wie das Lanthan, und diesem sich dann aufserordentlich ähnlich verhält. Die Elemente mit nächst höherem Atomgewicht (vgl. S. 61), das Praseodym und das Neodym, sind ebenfalls dem Lanthan und Cer aufserordentlich ähnlich, erinnern aber auch an Wismut.

Praseodym, Neodym.

Nach der Abscheidung des Cers, des Thors und der Hauptmenge des Lanthans (S. 579) stellt man die Nitrate her, welche unter Zusatz von Ammoniumnitrat sehr häufig aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt werden, bis man Fraktionen erhält, die selbst in konzentrirter Salpetersäure ziemlich leicht löslich sind und aus dem rotvioletten Neodymammoniumnitrat $Nd(NO_3)_3 + 2NH_4NO_3 + 4H_2O$ bestehen, während das intensiv lauchgrün gefärbte Praseodymammoniumnitrat $Pr(NO_3)_3 + 2NH_4NO_3 + 4H_2O$ etwas schwerer löslich ist, wenngleich noch nicht so schwer löslich wie das entsprechende Lanthansalz.

Geschichtliches.

Mosander glaubte 1840 aus dem Cerit das einheitliche Oxyd eines neuen Metalles abgeschieden zu haben, welches er als den Zwillingsbruder des Lanthans ansah und daher mit dem Namen Didym belegte (vom griechischen *δίδυμοι, didymoi,* die Zwillinge). Später zerlegte Auer von Welsbach durch fraktionirte Krystallisation der in ihrer Mischung farblosen Nitrate das Didym wiederum in zwei Elemente, die er Neodym und Praseodym nannte. An die Elemente Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym schliefst sich noch das Samarium an, ein Element, dessen Stellung im periodischen System (vgl. Schlufs) noch ziemlich unsicher ist. Es findet sich im Orthit und Thorit; sein Oxyd Sa_2O_3, nur mit grofser Mühe aus den Mineralien darstellbar, ist ein weifses Pulver, das sich in Säuren mit gelber Farbe löst; das weifse Hydrat ist dem Aluminiumhydroxyd ähnlich, aber in Alkalien unlöslich; die Salze schmecken süfs adstringirend; ein Peroxyd Sa_4O_9 (?) wird aus den Salzlösungen durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak erhalten als gelatinöser Niederschlag, der leicht Sauerstoff abgiebt.

Didym.

Samarium.

Thor, Th.

Atomgewicht: 230,80. Specifisches Gewicht: 11.

Vorkommen.

Das Thor kommt in sehr vielen Mineralien vor, welche seltene Erden enthalten; am reichsten daran ist der Thorit (rund etwa 50 Prozent Thor) und der Orangit. Kleinere und wechselnde Mengen von Thor enthält der Pyrochlor, Gadolinit, Monazit, Äschynit, Samarskit, Euxenit, Polykras.

Darstellung.

Zur Darstellung von Thorverbindungen im Laboratorium geht man am bequemsten von Glühstrumpfresten aus; in der Technik benutzt man Monazitsande. Die dabei von den Fabrikanten benutzten Methoden werden geheim gehalten; zum Ziel gelangt man auf folgende Weise: Die gesammelten Glühstrumpfreste oder die mit Ätzalkali verschmolzenen, mit Wasser und schwefliger Säure extrahirten Monazitsande werden mit konzentrirter Schwefelsäure zum Brei verrieben, bis zur staubigen Trockne calcinirt und

in fein gepulvertem Zustande unter sehr gutem Rühren allmählich in ein Gemisch von Wasser und Eis eingetragen. Aus der Lösung fällt man, nachdem etwa vorhandenes Cer durch Natriumsulfat abgeschieden ist, das Thor durch Natriumnitrit in Form seines Hydroxydes $Th(OH)_4$. Zur weiteren Reinigung kann man dieses Thorhydroxyd in Citronensäure auflösen, mit Ammoniak und Schwefelammonium die Verunreinigungen (Eisen u. a. m.) herausfällen und die Thorerde, die bei Gegenwart der organischen Säure auf kein einziges Fällungsmittel reagirt, durch Eindampfen und Glühen wiedergewinnen.

Das Thormetall krystallisirt regulär in kleinen sechsseitigen Tafeln von grauer Farbe und vom specifischen Gewicht 11,0. Seine specifische Wärme hat den winzigen Betrag von 0,0276; also die Wärmemenge, welche z. B. erforderlich ist, um 1 kg eiskaltes Wasser zum Sieden zu bringen, würde ausreichen, um fast 40 kg Thormetall von 0° auf 100° zu erhitzen. Beim Erhitzen verbrennt das Thor zu Thordioxyd (Thorerde) ThO_2 unter glänzender Feuererscheinung. Das Thordioxyd krystallisirt in regulären Würfeloktaedern vom specifischen Gewicht 10,2 und unterscheidet sich von den Dioxyden des Siliciums und des Titans aufser durch dieses hohe specifische Gewicht auch durch das vollkommene Fehlen irgend welcher sauren Eigenschaften.

Dagegen ist das Thorhydroxyd $Th(OH)_4$ in Säuren leicht löslich; nur mit sehr schwachen Säuren (z. B. salpetrige Säure, schweflige Säure, Stickwasserstoffsäure) vermag es keine Salze zu bilden; es gehört zu den ausschliefslich vierwertig auftretenden Edelerden und wird daher auch nicht, wie das Cerdioxyd, durch wässerige schweflige Säure reduzirt. Die Salze des Thors mit Mineralsäuren sind bei 0° beständig, aber gegen Erwärmung sind ihre Lösungen aufserordentlich empfindlich; es bilden sich dabei unlösliche Niederschläge, augenscheinlich durch Polymerisation. Der Thorwasserstoff ThH_2 ist eine grauschwarze Masse, die beim Erhitzen unter lebhaftem Erglühen unter Flammenbildung verbrennt. Das Thornitrat $Th(NO_3)_4 + 6H_2O$ krystallisirt in spitzen Doppelpyramiden, die an den Polecken abgestumpft sind; es wird durch Eintragen von reinem Thorhydroxyd in kalte Salpetersäure dargestellt und ist das technisch wichtigste Thorsalz, welches für Beleuchtungszwecke in den Handel kommt. Das Thorsulfat $Th(SO_4)_2$ löst sich in wasserfreiem Zustande leicht in der fünffachen Menge Eiswasser; beim Erwärmen dieser Lösung scheiden sich wasserarme, unlösliche Salze aus, welche erst durch Calciniren wieder in das in Eiswasser leicht lösliche wasserfreie Sulfat übergehen. Dieses Verhalten erinnert sehr an dasjenige des Cers und vieler anderer Ceriterden; aber charakteristisch für das Thorsulfat ist, dafs es mit Natriumsulfat keinen Niederschlag giebt, sondern damit ein lösliches Doppelsalz bildet. Das Thorcarbid ThC_2 hat das specifische Gewicht 8,96 bei 18° und entwickelt mit Wasser viel Acetylen neben anderen Kohlenwasserstoffen. Die Thorverbindungen besitzen, wie die Baryumsalze (S. 523), unter Umständen Radioaktivität (Rutherford).

Gasglühlichtbeleuchtung.

Die elektrische Beleuchtung beruht gegenwärtig, da ein direkter praktisch ausführbarer Übergang der elektrischen Energie in Lichtenergie noch nicht bekannt ist, auf dem verhältnismäfsig rohen Verfahren, durch den elektrischen Strom hohe Temperaturen zu erzeugen und dadurch feuerfeste Substanzen zum Glühen zu bringen, wodurch die Wärmeenergie nur zum kleinen Teile in Lichtenergie umgesetzt wird. So lange die Elektricität sich darauf beschränkt, hohe Temperaturen zu erzeugen, um glühfeste Substanzen zum

Glühen, also zum Lichtausstrahlen zu bringen, so lange muſs sie, ökonomisch betrachtet, denjenigen Methoden unterlegen bleiben, die diese hohen Temperaturen durch Gasverbrennung erzeugen. Dies geschieht bereits bei dem Drummond'schen Kalklicht und dem Zirkonlicht (S. 124), aber in viel vollkommenerer Weise durch das Auer'sche Glühlicht. Ein kegelförmiges Aschenskelett aus Cer- und Thoroxyd, erhalten durch Tränken eines Tüllgewebes mit den Lösungen der Nitrate von Cer und Thor und darauf folgendes Glühen, wird durch einen Bunsenbrenner zur Weiſsglut erhitzt und dadurch ein höchst intensives Licht erzeugt. Das Thor besitzt nächst dem Uran von allen Elementen die niedrigste specifische Wärme und erscheint schon dadurch hervorragend geeignet, als Träger von Stoffen zu dienen, welche die Umwandlung der in der Bunsenflamme erzeugten chemischen Energie in Lichtenergie bewirken sollen. Dazu kommt die enorme Oberflächenentwickelung, welche sich durch die äuſserst poröse schaumartige Asche der mit Thorsalzen imprägnirten Gewebe erreichen läſst. Das Strahlungsvermögen von reiner Thorerde weicht freilich nicht weit von demjenigen der Zirkonerde, der Magnesia oder anderer unschmelzbarer, zum Glühen erhitzter Substanzen ab, aber sobald man geringe Mengen anderer Elemente, welche eine wechselnde Valenz besitzen und daher in der Bunsenflamme Oxydations- und Reduktionsprozessen unterliegen können, der Thorerde beimengt, tritt ein enormer Lichteffekt auf. Praktisch hat sich der Zusatz von 1 Prozent Cer zu der Thorerde als besonders günstig erwiesen; durch Zusatz anderer Erden läſst sich die Nüance der Flamme etwas modifiziren.

Experimente mit Auerlicht.

Sehr interessante Demonstrationsversuche lassen sich mit Gasglühlichtlampen anstellen, indem man drei vollkommen gleiche Bunsenbrenner unter drei Gefäſsen, die je 1 Liter Wasser enthalten, entzündet, und durch die Erwärmung des Wassers die von den Brennern geleistete Wärmeenergie miſst. Nachdem man sich überzeugt hat, daſs alle drei Brenner die betreffende Wassermenge in gleicher Zeit zum Sieden bringen, setzt man auf einen der Brenner einen Glühkörper aus reinem Thor, auf den zweiten einen der käuflichen Glühstrümpfe mit 99 Prozent Thorerde und 1 Prozent Ceroxyd, während der dritte Brenner als Kontrollbrenner keinen Glühstrumpf erhält. In dem Maſse, als Lichtenergie erzeugt wird, tritt viel weniger Wärmeenergie auf; bei dem Thor-Cerkörper wird mehr als $^1/_4$ der erzeugten Energie als Licht ausgestrahlt und dementsprechend das Wasser z. B. in derselben Zeit, in der der Kontrollbrenner es um 22° erwärmt, durch den Auerbrenner nur um etwa 16° erwärmt (Killing).

Geschichtliches.

Der Thorit wurde von Esmark entdeckt und von Berzelius untersucht, der 1828 darin die Thorerde auffand. Er entlehnte diese Namen dem nordischen Sagenkreise, in welchem der altdeutsche Donnergott Thor eine wichtige Rolle spielt.

Vanadin, V; Niob, Nb; Tantal, Ta.

Atomgewichte: V = 50,99; Nb(Ko) = 93,02; Ta = 181,45.

Wir haben in dem Phosphor, Arsen, Antimon eine Gruppe von Metalloiden kennen gelernt (S. 324 bis 375), welche sich als fünfwertig und dreiwertig an den Stickstoff anschlieſst. Auſserdem giebt es aber noch eine Nebengruppe fünf- und dreiwertiger Elemente, welche zu den Erdmetallen gehören, da ihre Sesquioxyde der Thonerde analog mit Schwefelsäure und Alkalisulfaten Alaune liefern.

Vanadin.

Das Vanadin ist ein häufiges, aber überall nur in sehr geringen

Mengen vorkommendes Element; es begleitet das Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt, Uran und Eisen, den Phosphor, ja auch die Alkalien und findet sich daher in vielen Produkten der chemischen Grofsindustrie häufig spurenweise vor (in Soda, Aetznatron, Pottasche, Natriumphosphat).

Manche Pflanzen (die Zuckerrübe, die Weinrebe und viele Waldbäume) nehmen das Vanadin mit Vorliebe aus dem Boden oder aus den dem Boden zugeführten Nährsalzen auf und daher reichert es sich z. B. in der Rübenmelasse an. Das Vanadinmetall ist durch Reduktion von Vanadinsäure mit Kohle in einer Wasserstoffatmosphäre im elektrischen Ofen in silberglänzenden Krystallen vom specifischen Gewicht 5,8 erhalten worden, enthielt aber noch 4,4 Prozent Kohlenstoff; durch Glühen des Chlorürs VCl_2 im Wasserstoffstrome, sowie durch Elektrolyse der salzsauren Lösung eines Alkalivanadats (Cowper-Coles) soll es rein erhalten werden. Im Sauerstoffgase verbrennt es zu Vanadinpentoxyd V_2O_5, intermediäre Oxyde sind V_2O, VO, V_2O_3 und VO_2, vollkommen den Oxyden des Stickstoffs entsprechend; nur sind die Eigenschaften des schwarzen Sesquioxyds vom specifischen Gewicht 4,7 sehr weit entfernt von denjenigen des Salpetrigsäureanhydrids (S. 174). Mit Stickstoff verbindet sich das Vanadin beim Erhitzen sehr leicht zu Vanadinnitrid VN, auf Umwegen ist auch ein Vanadindinitrid VN_2 erhalten worden; diese Nitride sind dunkel gefärbte Körper, welche mit Wasser und mit Alkalien Ammoniak entwickeln. Das Ammoniumvanadat NH_4VO_3 leitet sich von der der Metaphosphorsäure HPO_3 entsprechenden Metavanadinsäure HVO_3 ab; es bildet farblose Krystalle, welche sich beim Erhitzen unter Ammoniakverlust erst gelb, dann rostbraun färben. Es löst sich erst in der hundertfachen Menge kalten Wassers und ist in gesättigter Salmiaklösung ganz unlöslich; Wasserstoffsuperoxyd verwandelt es in das dem Kaliumpermanganat analog zusammengesetzte Ammoniumpervanadat NH_4VO_4. Von den Chloriden des Vanadins ist das apfelgrüne Dichlorid VCl_2 fest und glühbeständig, das pfirsichrote Trichlorid VCl_3 zerfliefslich, das braunrote Tetrachlorid VCl_4 flüssig (Siedepunkt 134°, specifisches Gewicht 1,86); seine Dampfdichte entspricht der Formel VCl_4 (gefunden 6,78, berechnet 6,68); aufserdem existiren zahlreiche Oxychloride, von denen wir die dem Phosphoroxychlorid entsprechende Verbindung $VOCl_3$ (Siedepunkt 127°, specifisches Gewicht. 1,8, Dampfdichte 6,4) hervorheben. Mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, bildet Vanadin ein sehr hartes, krystallinisches Carbid VC von metallischem Aussehen und dem specifischen Gewicht 3,4.

Vanadinsaures Ammonium.

Das Vanadin wurde 1830 von Sefström entdeckt. Seine Verbindungen wurden 1867 von Roscoe genauer studirt. Man verwendet es in Form des Ammoniumvanadats NH_4VO_3 als Sauerstoffüberträger im Anilinschwarzdruck und zur Darstellung von Merktinte; zu diesen Zwecken wird das vanadinsaure Ammonium aus Eisenschlacken oder aus Bohnerz, auch aus Uranpecherz technisch dargestellt. Neuerdings ist im Roscoelit, einem kalifornischen Mineral, eine reiche Quelle für Vanadin erschlossen und gleichzeitig eine neue Verwendung des Metalls zu Legirungen in Aussicht genommen: die Zugfestigkeit des Aluminiums (und ebenso die des Eisens und Kupfers) soll durch Vanadinzusatz erheblich zunehmen.

Geschichtliches. Verwendung.

Das Niob (Kolumbium), Nb = 93,02, kommt in einigen unter dem Namen Kolumbite und Tantalite zusammengefafsten Mineralien in Bayern, Schweden und Nordamerika vor. Von seinem Vorkommen in den Kolumbiten hat man das Niob auch Kolumbium genannt.

Niob.

Niob ist ein glänzend stahlgraues Metall vom specifischen Gewicht 7,06, welches, an der Luft erhitzt, zu Niobpentoxyd verbrennt. Man kennt drei den Vanadinoxyden entsprechende Oxyde des Niobs, das Nioboxyd NbO, Niobdioxyd NbO_2 und Niobpentoxyd Nb_2O_5; ferner sind folgende

Chlorverbindungen bekannt: das Niobtrichlorid $NbCl_3$, das Niobpentachlorid $NbCl_5$ und das Nioboxychlorid $NbOCl_3$. Entsprechende Verbindungen liefern Brom und Fluor. Aus dem Oxychlorid und dem Pentachlorid entsteht mit Wasser die Niobsäure; von ihr und von den Polyniobsäuren leiten sich Niobate ab, z. B. Kaliumhexaniobat $Nb_6O_{19}K_8 + 16H_2O$. Das Niob wurde von Rose 1844 entdeckt.

Tantal.

An das Niob schließt sich nach Vorkommen und Eigenschaften eng das Tantal an mit dem Atomgewicht Ta = 181,45. Tantal ist von Berzelius als glänzend schwarzes Pulver vom specifischen Gewicht 10,08 beschrieben worden, das, wie Niob, an der Luft zu Tantalpentoxyd Ta_2O_5 verbrennt. Die Tantalsäure $HTaO_3$ bildet in Wasser unlösliche Tantalate. Außer dem Tantalpentachlorid $TaCl_5$ ist noch eine Stickstoffverbindung, das Tantalnitrid TaN, bekannt; diese Verbindung beweist die Ähnlichkeit des Tantals mit Vanadin. Das Tantal wurde von Hatchett 1801 entdeckt.

Ebenfalls zu den Erden gehörig müssen wir noch vier Elemente ansehen, welche teils noch nicht rein dargestellt, teils wegen ihres seltenen Vorkommens noch nicht genügend untersucht sind, um jedem einen sicheren Platz im periodischen Systeme einräumen zu können. Diese vier Elemente sind: das sehr stark basische Gadolinium (Atomgewicht Gd = 155,57), das Terbium (Atomgewicht Tb = 158,80), das Erbium (Atomgewicht Er = 164,70) und das Thulium (Atomgewicht Tu = 169,40). Sie finden sich in einigen seltenen norwegischen Mineralien, so in dem bereits erwähnten Gadolinit und im Samarskit von Nordkarolina. Von der chemischen Eigenart dieser Elemente weiß man noch recht wenig.

Allgemeines über Scheidung und Bestimmung der Erden.

Wenn wir von den ganz seltenen, keine industrielle Verwendung findenden Erdmetallen absehen, so kommen in analytischer Hinsicht von den im letzten Abschnitte abgehandelten Metallen nur das Aluminium, Thallium, Cer, Thor und Vanadin in Betracht. Die Thonerde wird an ihrer Löslichkeit in Alkalilauge erkannt und aus dieser Lösung durch Chlorammonium wieder abgeschieden; mit etwas Kobaltnitrat vor dem Lötrohre erhitzt, giebt sie eine blaue ungeschmolzene Masse (Unterschied von Zinkoxyd, welches mit Kobalt eine grüne Masse bildet). Zur Scheidung der Thonerde von der Phosphorsäure versetzt man die Lösung des Phosphats in Natronlauge mit Barytwasser, wobei Baryumphosphat niederfällt, Thonerde in Lösung bleibt. Bei quantitativen Bestimmungen der Thonerde fällt man sie mit Ammoniak nur in ganz geringem Überschuß oder verdunstet die Hauptmenge des überschüssig zugesetzten Ammoniaks wieder, da Thonerdehydrat in starkem Ammoniak spurenweise löslich ist.

Das Thallium ist dadurch sehr scharf charakterisirt, daß es wie ein Edelmetall durch Zink aus seinen Salzen in freier Form gefällt werden kann und ein unlösliches Jodür und Sulfür bildet; man wägt es in Form des Jodürs.

Cer und Thor hat man erst in den letzten Jahren mit Genauigkeit scheiden und bestimmen gelernt, seitdem diese Metalle technische Wichtigkeit für die Beleuchtungsindustrie erlangt haben. Sie sind gemeinsam charakterisirt durch das höchst merkwürdige Verhalten ihrer Sulfate, welche im

trockenen Zustande hohe Temperaturen vertragen, ohne Schwefelsäure zu verlieren, sich bei 0°, wenn man eine spontane Erwärmung durch sehr sorgfältiges Rühren vermeidet, in Eiswasser leicht auflösen, aber dabei Lösungen bilden, welche gegen Erwärmung ganz aufserordentlich empfindlich sind. In diesen Lösungen ist das Cer durch Natriumsulfat, das Thor durch Natriumnitrit oder Stickstoffkalium (S. 484) fällbar. Zur quantitativen Bestimmung des Cers neben Thor schlägt man nach Knorre bequemer einen mafsanalytischen Weg ein: man versetzt die gelb bis orange gefärbte Cerisalzlösung, welche man beim Kochen von mit Schwefelsäure im nicht zu grofsen Überschusse angesäuerter Cerosalzlösung mit Ammoniumpersulfat erhält, mit Wasserstoffsuperoxydlösung von bekanntem Gehalt bis zur Entfärbung und titrirt den geringen Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd sofort mit Permanganat zurück.

Für die Scheidung des Vanadins ist die Flüchtigkeit seines beim Glühen mit Kohle im Chlorstrome leicht entstehenden Oxychlorids, sowie die Unlöslichkeit des Ammoniumvanadats in Salmiaklösung von Wichtigkeit. Vanadinsäure löst sich beim Kochen mit Oxalsäure unter Reduktion mit blauer Farbe, in Kaliumoxalatlösung mit gelber Farbe; aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von Alkohol und Essigsäure alles Vanadin als graugrünes Oxyd. Zur Wägung bringt man das Vanadin in Form von Ammoniumvanadat.

V. Gruppe.

Eisengruppe.

Eisen, Fe.

Synonyma: Σίδηρον (griech.); Ferrum (lat.); Fer (franz.); Iron (engl.); Желѣзо (scheljäso, russ.).

Atomgewicht: 55,60. Specifisches Gewicht: 7,88. Schmelzpunkt gegen 1600°.

Vorkommen des Eisens.

Im gediegenen Zustande findet sich das Eisen in der Natur nur selten, zunächst als sogenanntes Meteoreisen (Figur 265) in den Meteorsteinen oder Aerolithen, aus dem Himmelsraume auf unseren Erdkörper herabgefallenen und immer noch von Zeit zu Zeit herabfallenden mineralischen Massen, über deren Ursprung man noch keineswegs im reinen ist, die aber ihrer chemischen Zusammensetzung nach genau gekannt sind und in zwei Arten zerfallen. Die eine Art besteht vorzugsweise aus gediegenem Eisen mit Nickel, sogenanntem Nickeleisen, nebst geringen Mengen von Mangan, Kobalt, Wasserstoff und Spuren von Stickstoff, die andere, seltenere Art ist ein Gemenge von verschiedenen krystallinischen Silikaten, wie Augit, Labrador, Albit und Hornblende ohne Eisen oder von sehr zurücktretendem Eisengehalte. Geringe Mengen von gediegenem Eisen in Gestalt von Körnern sind

Fig. 265.



Ätzfiguren auf geschliffenem Meteoreisen.

ferner im Basalt, im Glimmerschiefer und im Cerit gefunden; auch die losen Blöcke metallischen Eisens, die auf der Insel Disko an der Westküste Grönlands aufgefunden wurden, sind tellurischen Ursprungs und vielleicht durch Zersetzung des leichtflüchtigen Eisenkarbonyls (S. 604) entstanden (Cl. Winkler). Mit anderen Elementen verbunden findet sich das Eisen in der Natur aufserordentlich verbreitet und bildet, vorzugsweise an Sauerstoff und Schwefel gebunden, eine grofse Anzahl sehr wichtiger und in mehr oder minder mächtigen Lagern vorkommender Mineralien, die man unter der Bezeichnung Eisenerze zusammenzufassen pflegt. Gewisse Verbindungen desselben finden sich ferner in Brunnen- und Mineralwässern, welche letzteren bei einem vorwiegenden Gehalte an Eisen den Namen Eisensäuerlinge und Stahlquellen führen. Auch in der organischen Natur ist das Eisen ziemlich verbreitet; so enthält namentlich der dem Blute eigentümliche rote Farbstoff: das Hämoglobin, Eisen als wesentlichen Bestandteil, ebenso der grüne Farbstoff der Pflanzen: das Chlorophyll.

Darstellung.

Eisen bildet sich durch Reduktion seiner Oxyde mit Kohle, läfst sich aber auf diese Weise nicht in reinem Zustande erhalten. Chemisch reines Eisen gewinnt man durch Reduktion von Eisenoxyd oder Eisenchlorür im Wasserstoffstrome und Zusammenschmelzen des an der Luft leicht entzündlichen (pyrophorischen) Metallpulvers mit dem Knallgasgebläse.

Eigenschaften des chemisch reinen Eisens.

Das chemisch reine Eisen besitzt eine fast silberweifse Farbe, einen schuppig-muscheligen, zuweilen krystallinischen Bruch, ausgezeichneten Metallglanz und einen hohen Grad von Politurfähigkeit. Es ist duktil und hämmerbar, wird in der Rotglut weicher und zäher und besitzt die Eigenschaft, sich in der Weifsglühhitze zusammenschweifsen zu lassen, d. h. es lassen sich einzelne Stücke bei dieser Temperatur durch Hämmern oder Pressen zu einem einzigen vereinigen. In noch höheren Hitzegraden schmilzt es, gehört aber zu den strengflüssigsten, d. h. schwerst schmelzbaren Metallen. Aus dem geschmolzenen Zustande beim Erkalten erstarrend, zeigt es krystallinische Textur und liefert beim Anätzen mit verdünnten Säuren Ätzfiguren (vgl. Fig. 265 a. v. S.). Reines Eisen ist fähig, Gase bei Dunkelrotglut zu absorbiren und nach dem Erkalten zurückzuhalten. Bei gleicher Härte ist das Eisen von allen Metallen das zäheste. Eine weitere Eigentümlichkeit des Eisens ist, dafs es vom Magneten angezogen wird, d. h. magnetisch ist; es leitet Wärme und Elektricität, aber bedeutend schlechter als Kupfer und Silber. Im Vakuum läfst sich das Eisen mit Hülfe des elektrischen Stromes verdampfen; im elektrischen Lichtbogen giebt es ein aufserordentlich linienreiches Spektrum, durch dessen Studium leicht die Anwesenheit des Eisens auf dem glühenden Sonnenball festgestellt werden konnte.

In trockener Luft verändert sich das Eisen nicht, in feuchter dagegen bedeckt es sich bald mit einer Oxydschicht: es rostet; auch in

lufthaltigem Wasser oxydirt es sich. Diese Oxydation des Eisens wird in der Technik durch einen Überzug von Zinn (Weifsblech), von Zink (galvanisirtes Eisen) oder durch Anstriche verhindert. Eisen zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser direkt nicht; wird aber Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet, so wird es auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers oxydirt und der Wasserstoff wird frei. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Wasserstoffgases. Von verdünnten Säuren wird es unter Wasserzersetzung leicht aufgelöst, dagegen ist es in konzentrirten Säuren nur schwierig löslich. Durch Glühen oder durch Anätzen mit konzentrirter Salpetersäure von ganz bestimmter Konzentration und darauf folgendes Abwaschen mit Wasser erhält das Eisen ein sehr feines, aber festes und zähes Oxydhäutchen, welches es sehr widerstandsfähig macht; man nennt diesen Zustand Passivität (vergl. die ähnliche Erscheinung bei Aluminium).

Atomgewicht.

Entsprechend der Schwierigkeit seiner Reindarstellung ist das Atomgewicht des Eisens noch nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit bestimmt; Richards und Baxter fanden im Jahre 1900 Fe = 55,46, was von dem oben gegebenen Werte nicht unerheblich abweicht. Der Mittelwert sämtlicher seit 1814 ausgeführter Bestimmungen ist sogar nur 55,18.

Technisches Eisen.

Das hüttenmännisch gewonnene Eisen ist keineswegs chemisch reines Eisen; es enthält eine ganze Reihe fremder Stoffe, die mit dem Eisen teils chemisch verbunden, teils damit legirt oder darin aufgelöst, teils rein mechanisch beigemengt sind. Man teilt die technischen Eisensorten in folgender Weise ein:

I. Roheisen mit über 2,3 Prozent Gehalt an fremden Stoffen, gewöhnlich 9 bis 10 Prozent Kohlenstoff, 2 bis 5 Prozent Silicium und Phosphor. Es schmilzt ohne vorhergehende Erweichung, ist daher nicht schmiedbar; bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde.
   a) Graues Roheisen; es enthält die Hauptmenge des Kohlenstoffs als Graphit und hat eine graue Bruchfläche; es wird zu Gufswaren verarbeitet und heisst daher Gufseisen.
   b) Weifses Roheisen zeigt keine deutlich wahrnehmbare Graphitausscheidung, ist härter und spröder als graues Roheisen und dient fast nur zur Darstellung von schmiedbarem Eisen; mit 5 bis 20 Prozent Mangan und grobblätterig krystallinischem Bruche heisst es Spiegeleisen.
   c) Eisenmangane, Eisenlegirungen mit mehr als 30 Prozent Mangan und 5 bis 7,5 Prozent Kohle, werden als Zusatz für schmiedbares Eisen benutzt.

II. Schmiedbares Eisen mit einem Gehalt an Kohle und sonstigen Beimengungen von weniger als 2,3 Prozent, meist von weniger als 1 Prozent, schmilzt höher als Roheisen, erweicht beim Erhitzen allmählich und ist daher schmiedbar; auch bei gewöhnlicher Temperatur ist es dehnbar, um so mehr, je reiner es ist.
   a) Schweifseisen bildet sich in stark erweichtem Zustande und besteht aus einzelnen Eisenkörnern, die zusammenschweifsbar sind, ist daher nicht von konstanter Zusammensetzung und enthält Schlacken. Die kohlenstoffreicheren Sorten, härter und deutlich härtbar, heifsen Schweifsstahl.

b) **Flufseisen entsteht im flüssigen Zustande, ist daher einheitlich in seiner Zusammensetzung und schlackenfrei; die kohlenstoffreicheren, härteren und deutlich härtbaren Sorten heifsen Flufsstahl.**

c) **Nebenarten sind der Cementstahl und schmiedbarer Gufs.**

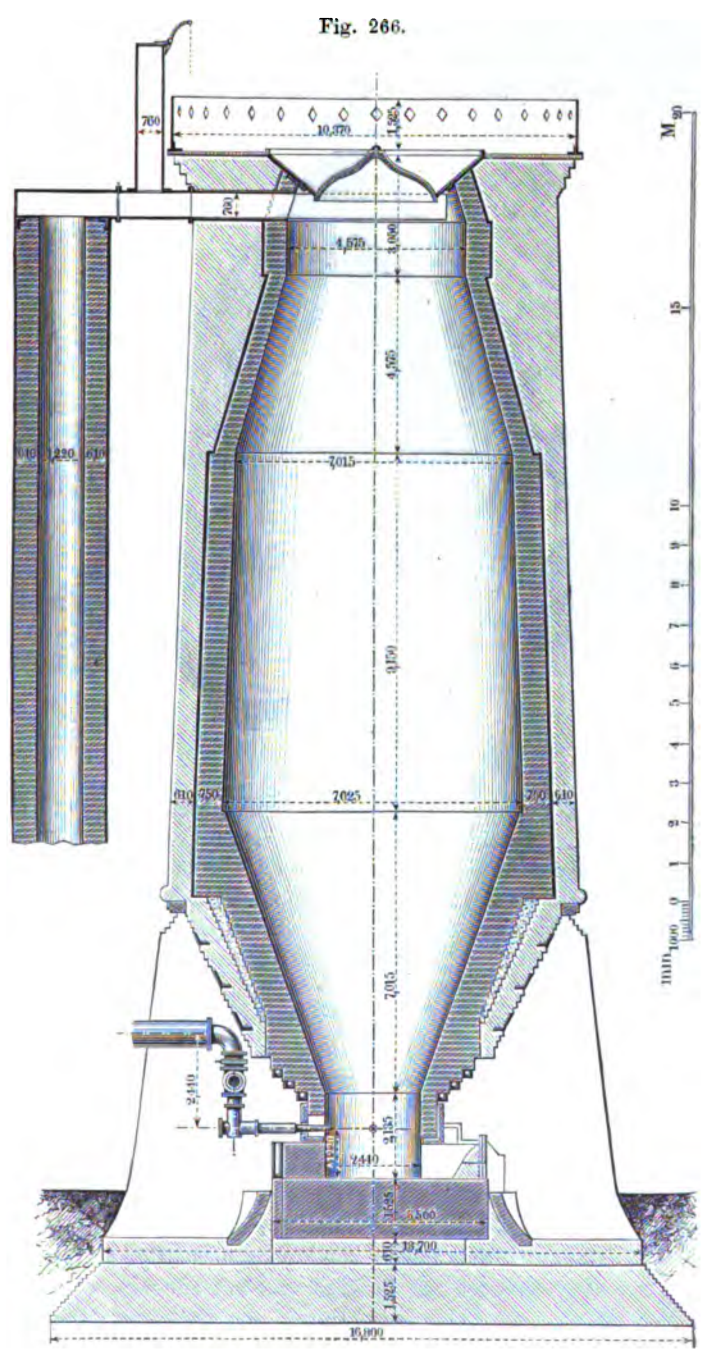
Darstellung des Roheisens.

Die Eisen als Oxyd enthaltenden Erze werden zur Entfernung von Schwefel, Arsen und anderen Verunreinigungen geröstet, d. h. im zerkleinerten Zustande an der Luft erhitzt und dann durch Kohle mit einem das Schmelzen der im Erze enthaltenen erdigen Beimengungen befördernden Zuschlage (gewissen Flufsmitteln, wie Kalkstein, Quarz und dergleichen) in hohen Schachtöfen, den sogenannten Hochöfen, in stärkster Weifsglühhitze reduzirt. Das aus der schmelzenden Masse sich reduzirende Eisen ist das Roh- oder Gufseisen. Die erdigen Beimengungen vereinigen sich mit dem Zuschlage zur sogenannten Schlacke. Das sich im untersten Teile des Hochofens ansammelnde geschmolzene Eisen wird von Zeit zu Zeit abgestochen.

Hochofen.

Einen Hochofen neuerer Konstruktion zur Verhüttung von strengflüssigen Thoneisensteinen zeigt Figur 266 im Längsschnitt. An seinem unteren Ende münden die Düsen der Gebläse, durch welche die zur Unterhaltung der Verbrennung erforderliche Luft eingetrieben wird. Die Beschickung, abwechselnd Schichten von Erz und Zuschlag und Brennmaterial (Kohle oder Koks), wird durch die obere Öffnung (Gicht) eingeworfen und, sobald die brennende Masse niedersinkt, neue Beschickung zugeführt. Das reduzirte und geschmolzene Eisen und die gebildete Schlacke sammeln sich am untersten Teile des Ofens (Herd) an, zwei Schichten bildend, von denen die obere leichtere Schicht, die geschmolzene Schlacke, auf einer geneigten Ebene aus einer oberen Öffnung des Herdes nach aussen abfliefst, während die untere Schicht: das geschmolzene Gufseisen, von Zeit zu Zeit aus einer besonderen Öffnung abgelassen und in Sandformen gegossen wird. Die wichtigsten chemischen Phasen des Hochofenbetriebes sind nachstehende: das in den unteren Partien des Ofens, wo die Temperatur am höchsten, durch die Verbrennung der Kohle gebildete Kohlendioxyd wird, durch die glühenden Kohlenschichten des mittleren Teiles des Ofens (Schacht) streichend, zu Kohlenoxyd reduzirt; weiter oben, wo sich der Ofen wieder verengt und die Temperatur jene der dunkeln Rotglut ist, wird das Eisenoxyd durch das Kohlenoxyd zu schwammigem, metallischem Eisen reduzirt. Da aber die Temperatur hier nicht hoch genug ist, um das reduzirte Eisen zu schmelzen, so sinkt es mit dem Zuschlage in die heifseren Teile des Ofens herab, nimmt hier Kohlenstoff auf und verwandelt sich dadurch in Gufseisen, welches viel leichter schmilzt. Gleichzeitig entsteht aber aus der Gangart der Erze und dem Zuschlage die Schlacke (Aluminium- und Calciumsilikate), welche das geschmolzene Metall einhüllt und vor der oxydirenden Wirkung der Gebläseluft schützt. In dem heifsesten Teile des Ofens reduzirt das geschmolzene Metall etwas Silicium aus der Schlacke und verbindet sich damit. Die kohlenoxydreichen Abgase liefs man früher aus der Gicht herausbrennen, gegenwärtig aber werden sie stets nutzbringend verwertet, meist zum Vorwärmer der Gebläseluft. Zur Ableitung dieser Gichtgase dient das in Figur 266 links abwärtsführende Rohr, an welchem man sich einen Ventilator angeschlossen zu denken hat. Das Anheizen eines Hochofens erfordert so lange Zeit, dafs eine wöchentlich wiederkehrende Ruhepause in diesem wie in vielen anderen pyrochemischen Betrieben ganz ausgeschlossen ist. Ein Hochofen ist in der Regel mehrere Jahre ununterbrochen im Betriebe.

Fig. 266.

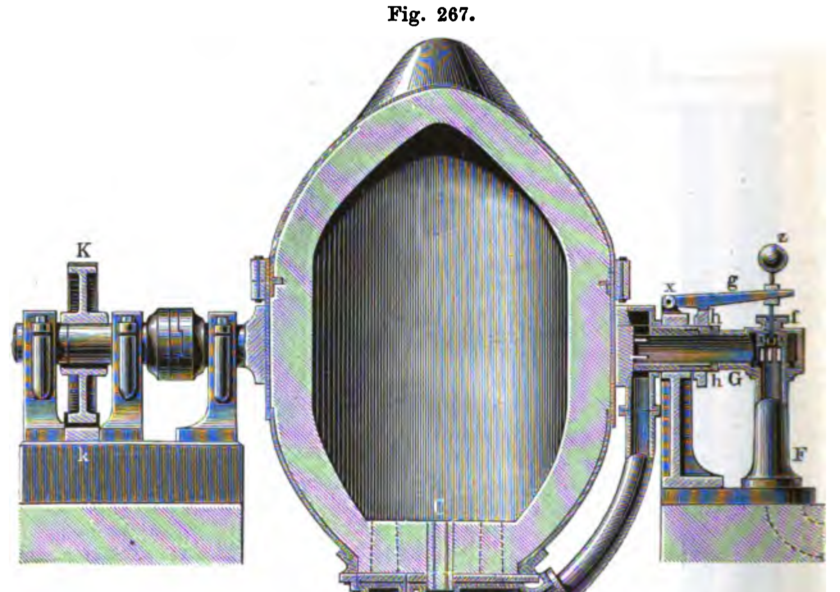


Hochofen der Ayesome-Gesellschaft.

Darstellung des Stabeisens.

Die Umwandlung des Gufseisens in Stabeisen geschieht durch das Bessemern (Windfrischen): Einleiten von komprimirter Luft in geschmolzenes Gufseisen; Gufsstahl wird auch durch das

Fig. 267.



Bessemerbirne.

Bessemer'sche Verfahren in grofsen Quantitäten fabrizirt. Durch geschmolzenes Gufseisen, welches sich in einem grofsen birnförmigen, aus Thon und Schmiedeeisen verfertigten Gefäfse befindet (Figur 267), wird komprimirte Luft eingeblasen, wobei Kohlenstoff und Silicium vollständig oxydirt werden und sich Stabeisen bildet, und sodann so viel weifses Roheisen (Spiegeleisen) hinzugefügt, als nötig ist, um den Kohlenstoffgehalt auf jenen des Stahls zu bringen. Der geschmolzene Stahl wird dann sofort in Formen gegossen. Auf diese Weise lassen sich 6000 kg Roheisen in 20 Minuten in Stahl verwandeln. Der Bessemerstahl wird zu Geschützrohren, Lokomotivachsen, Eisenbahnschienen, Dampfkesseln und zu vielen anderen Zwecken verwendet.

Thomaskonverter.

Während beim Bessemerprozefs die Entfernung des Kohlenstoffs und des Siliciums aus dem Roheisen erreicht wird, hat der Thomasprozefs die Scheidung des Eisens vom Phosphor zum Zweck, ebenfalls ohne Aufwand von Brennmaterial. Der Phosphor erteilt nämlich dem Eisen so üble Eigenschaften, dafs früher stark phosphorhaltige Eisenerze entweder gar nicht oder doch nur in Mischung mit anderen reinen Eisenerzen verhüttet werden konnten. Durch den Thomasprozefs hat sich dieses Verhältnis vollkommen umgedreht; ein phosphorreiches Roh-

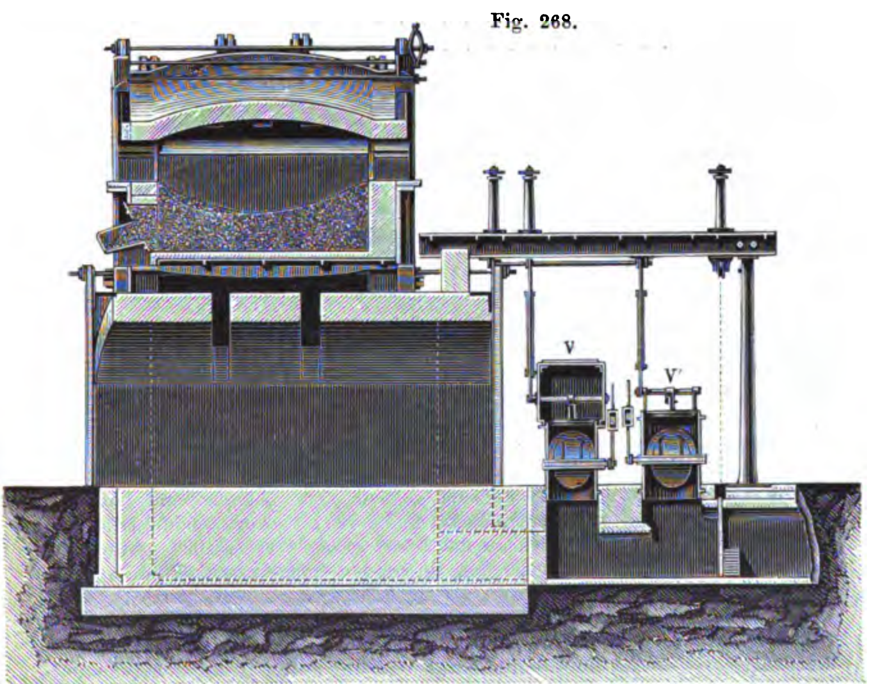
eisen wird heute geradezu nach dem Phosphorgehalt bezahlt, denn der Phosphor dient bei der Luftzufuhr im Thomaskonverter als notwendiges Heizmaterial und verläfst den Betrieb in Gestalt eines sehr gut verwertbaren Nebenproduktes, der Thomasschlacke (S. 333 und 532).

Der Thomaskonverter ist nichts anderes als eine meist in sehr grofsen Dimensionen ausgeführte Bessemerbirne, die aber statt mit „saurem Futter“ (d. h. mit einer Auskleidung von kieselsäurereichem Thon), mit einem basischen Futter von totgebranntem Kalk (S. 572) versehen ist. Der Kalk verschlackt die Phosphorsäure, die sich beim Einpressen der Luft durch Verbrennen des im Roheisen vorhandenen Phosphors bildet.

Der Siemens-Martin-Prozefs bezweckt die Herstellung von Stahl (schmiedbares Eisen mit viel gebundenem Kohlenstoff, frei von Graphit

Siemens-Martin-Prozefs.

Fig. 268.



Siemens-Martin-Prozefs im Regenerativofen.

oder sonstigem mechanisch beigemengtem Kohlenstoff) durch Zusammenschmelzen von Roheisen mit Schmiedeeisenabfällen im Regenerativofen (Figur 268). Man benutzt dazu ein reines Roheisen; ein solches kann nur gewonnen werden, wenn nicht nur das verwendete Eisenerz, sondern auch die verwendete Kohle nicht zu Verunreinigungen des Rohproduktes Veranlassung giebt, wie dies bei Verwendung von Koks stets der Fall ist. Das beste Roheisen ist daher das Holzkohlen-

Holzkohlenroheisen.

roheisen, welches heute nur noch in sehr waldreichen Gegenden dargestellt werden kann, wo für das Holz eine anderweitige Verwertung nicht möglich ist. Ein vorzügliches Holzkohlenroheisen wird im Ural in Betrieben dargestellt, welche bereits eine ziemliche Ausdehnung erlangt haben und noch weiterer Entwickelung fähig sind.

Statistik.

Die Weltproduktion an Roheisen betrug im Jahre 1890 27 152 000 Tonnen. Davon entfallen auf:

Nordamerika (Vereinigte Staaten)	9 348 000	Tonnen
Grofsbritannien	8 030 000	"
Deutschland (inkl. Luxemburg)	4 658 000	"
Frankreich	1 970 000	"
Österreich-Ungarn	946 000	"
Belgien (1889)	832 000	"
Rufsland	746 000	"
Schweden	421 000	"

Der Wert des im Jahre 1889 in Deutschland (inkl. Luxemburg) dargestellten Roheisens betrug 217 370 533 Mark.

Grofsbritannien erzeugte

vor der Einführung der Eisenbahnen	1806	243 851	Tonnen
nach der Einführung der Eisenbahnen	1840	1 396 400	"
" " " " "	1863	4 510 000	"
" " " " "	1872	6 741 000	"
" " " " "	1890	8 030 000	"
" " " " "	1895	7 827 000	"

Während sich somit in der Produktion Englands seit den letzten zehn Jahren ein Fortschritt nicht mehr erkennen läfst, hat im Jahre 1898 Deutschland mit 7 216 000 t die englische Leistung beinahe erreicht, Nordamerika sie aber mit 11 962 000 t weit überflügelt. Auch die russische Eisenerzeugung macht starke Fortschritte.

Geschichtliches.

Das Eisen ist bereits seit dem grauen Altertum bekannt; im Pentateuch und bei Homer ist schon von eisernen Waffen die Rede, wenngleich dies Metall damals noch als äufserst kostbar galt. Anscheinend hat man zunächst nur das im gediegenen Zustande (S. 587) vorkommende Eisen aufgelesen, welches aber von den an die leicht schmelzbare Bronze gewöhnten Schmieden nur wenige zu bearbeiten verstanden. Eine eiserne Waffe vererbt sich von Geschlecht zu Geschlecht als ein Schatz; der geschickteste Schmied der deutschen Heldensage, Mime, kann nur weiches Eisen, aber kein gutes Stahlschwert (das Siegfriedschwert) schweifsen oder gar den Stahl schmelzen. Der Hüttenprozefs für die Eisenreduktion tritt uns zuerst in Ägypten (memphitischer Stahl) bereits in hoher Vollendung entgegen; seine Entdeckung bedeutet gegenüber der älteren Bronzeindustrie einen ganz aufserordentlichen Fortschritt, indem er die Bereitung eines hoch feuerfesten Ofenmaterials (Chamotte, S. 571) und vorzügliche Ofenkonstruktionen mit Gebläsewind voraussetzt. Diese pyrochemische Entdeckung hatte einen eminenten Kulturfortschritt zur Folge, welcher kulturhistorisch als der Übergang von der Bronzezeit in die Eisenzeit bezeichnet wird.

Der Stahl, dessen Kohlenstoffgehalt zwischen jenem des Stab- und jenem des Gufseisens liegt, wurde früher nach verschiedenen Methoden dargestellt, die aber alle auf zwei Grundprincipien zurückführen, indem man entweder dem Gufseisen durch Glühen mit Luft einen Teil seines Kohlenstoffs entzieht (Rohstahl), oder aber indem man dem Stabeisen

durch viele Tage währendes Glühen desselben mit Holzkohlenpulver in verschlossenen thönernen Kästen Kohlenstoff zuführt (Cementstahl, Brennstahl). Der auf die eine oder die andere Weise erhaltene Stahl wird, um ihn gleichförmiger zu machen, raffinirt, d. h. er wird in viele dünne Stäbe ausgereckt und es werden diese, zu Bündeln vereinigt, wieder zu einem Stücke zusammengeschweifst, oder er wird in Tiegeln unter einer Decke von Glas umgeschmolzen (Gufsstahl).

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Eisenoxyduloxyd.

Das Eisen bildet mit Sauerstoff verschiedene Oxyde, von denen aber nur das Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 und das Eisenoxyd Fe_2O_3 beständig sind.

Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 kommt in der Natur als Magneteisenstein vor, welcher namentlich in Skandinavien und im Ural mächtige Lager bildet. Magneteisenstein bildet entweder vollkommen ausgebildete blauschwarze, oder rein eisenschwarze regelmäfsige Octaëder, oder derbe, körnige, oder endlich auch wohl krystallinisch-blätterige Massen von muscheligem Bruche. Der Magneteisenstein hat mehr oder minder ausgesprochenen Metallglanz, ist undurchsichtig, läfst sich zu einem schwarzen Pulver zerreiben und hat das specifische Gewicht 5,09. Er ist leichter schmelzbar als Eisen. Seinen Namen hat er daher erhalten, weil er stark magnetisch ist. In Chlorwasserstoffsäure ist das Eisenoxyduloxyd löslich. Die Lösung verhält sich wie ein Gemenge von Ferro- und Ferrisalz.

Magneteisen.

Das Oxyd, welches sich beim Verbrennen des Eisens im Sauerstoffgase bildet, ist ebenfalls Eisenoxyduloxyd, ebenso erhält man es, wenn man Wasserdampf über glühendes Eisen leitet. In den Krystallformen des natürlichen Magneteisensteins erhält man es durch Einwirkung von Borsäuredampf auf Eisenfluorid in sehr hoher Temperatur, und wenn man bei Rotglut einen langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas über Eisenoxydul leitet (Debray).

Eisenoxyd.

Das Eisenoxyd $Fe_2O_3 = 158,8$ kommt im Mineralreiche sehr rein vor, und zwar in erheblichen Mengen. So bildet der Eisenglanz eine eigentümliche Gebirgsart Brasiliens: den Itabirit, und findet sich auch sonst noch an sehr vielen Punkten der Erde, in mehr oder minder mächtigen Lagern, besonders schön auf der Insel Elba. Auch der Eisenglimmer bildet eine eigentümliche Felsart Brasiliens: den Eisenglimmerschiefer, und ist überhaupt sehr verbreitet. Dasselbe gilt vom Roteisenstein, der meist auf Gängen in älteren Gebirgen vorkommt.

Künstlich wird Eisenoxyd erhalten durch Abrösten der Eisenkiese oder der Schwefelkiese (Pyrite), es ist also ein Nebenprodukt der Schwefelsäurefabrikation (S. 246). Auch bei der früher üblichen technischen Darstellung des Nordhäuser Vitriolöls (S. 252) wurde, wie über-

haupt beim Glühen der meisten Ferrisalze, Eisenoxyd als **Rückstand** erhalten, und zwar als amorphes, farbkräftiges, braunrotes **Pulver** (*Caput mortuum*).

Caput mortuum.

Eisenglanz.

Eisenglanz kommt häufig in wohl ausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems vom specifischen Gewicht 4,8 bis 5,3 vor, besitzt **Metallglanz**, ist vollkommen undurchsichtig und von eisenschwarzer, stahlgrauer oder bräunlichroter Farbe. Er ist zuweilen magnetisch, hat einen kirschroten bis rötlichbraunen Strich, und läfst sich ziemlich leicht zu einem braunroten Pulver zerreiben. Eine dünne Blättchen oder derbe, feinblätterige Massen bildende Varietät heifst Eisenglimmer. Künstlich erhält man den Eisenglanz durch Glühen eines Gemenges von Eisenvitriol und Kochsalz und nachheriges Auslaugen des gebildeten Natriumsulfats, sowie wenn man bei heller Rotglut über amorphes Eisenoxyd einen sehr langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas leitet. Bei niedrigerer Temperatur wird dabei blätteriger Eisenglanz (Eisenglimmer) gebildet.

Roteisenstein.

Roteisenstein bildet meist traubige, tropfsteinartige Gestalten von faserigem oder stengeligem Gefüge, vom specifischen Gewicht 3,7 und dunkelroter, auch wohl stahlgrauer Farbe, ist minder hart als der Eisenglanz, giebt roten Strich und läfst sich ebenfalls zu einem braunroten Pulver zerreiben. Varietäten davon sind der Roteisenrahm und der Roteisenzucker.

Das Eisenoxyd ist unlöslich in Wasser und namentlich in stark geglühtem Zustande auch in Säuren nur sehr langsam löslich, am leichtesten in mäfsig konzentrirter siedender Schwefelsäure; auch in Salzsäure bei Zusatz von etwas Braunstein (Bornträger). In der Hitze wirkt es als Oxydationsmittel und Sauerstoffüberträger, verwandelt z. B. Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Sauerstoffgas in Schwefeltrioxyd. Als Kontaktsubstanz und Ersatz für Platinschwamm haben wir das Eisenoxyd bereits auf Seite 200 kennen gelernt. Eisenoxyd dient als Polirpulver, als Farbe (Englischrot), zur Darstellung von Ferrisulfat und namentlich zur hüttentechnischen Fabrikation des Eisens.

Eisenwasserstoff.

Die Existenz eines gasförmigen Eisenwasserstoffs ist widerlegt, diejenige eines festen Eisenwasserstoffs (aus Eisenjodür mit Zinkäthyl) noch zweifelhaft.

Ferrohydroxyd.

Ferrohydroxyd (Eisenoxydulhydrat) $Fe(OH)_2$ erhält man beim Vermischen eines Ferrosalzes mit ausgekochter Kalilauge bei abgehaltener Luft in Gestalt weifser Flocken, welche, indem sie sich an der Luft sehr rasch höher oxydiren, graugrün, schwarzblau und endlich, indem sie sich in Ferrihydroxyd verwandeln, braunrot werden. Durch Hypochlorite (unterchlorigsaure Alkalien) wird diese Oxydation momentan bewirkt. Getrocknet, wobei es übrigens immer bereits eine teilweise Oxydation erleidet und daher eine grüne Färbung zeigt, verwandelt es sich an der Luft augenblicklich, zuweilen unter Erglühen, in Eisenoxyd.

Ferro-Ferrihydroxyd.

Aus einem Gemische von Ferrosalz und Ferrisalz zu gleichen Molekülen fällt, wenn man die Lösung mit Alkali versetzt, schwarzes Ferro-Ferrihydroxyd nieder, welches nach dem Trocknen beim Erhitzen in einer Retorte schwarzes Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 zurückläfst (*Äthiops martialis*).

Das Ferro-Ferrihydroxyd unterscheidet sich, aufser durch seine dunkle Farbe, sowohl von dem Ferrohydroxyd als auch von dem Ferrihydroxyd, welche beide sehr voluminös und schleimig ausfallen, dadurch, dafs es beim Kochen mit der Mutterlauge rasch dicht und körnig wird und sich daher gut filtriren und auswaschen läfst.

Eisenoxydhydrat.

Ferrihydroxyd (Eisenhydroxyd, Eisenoxydhydrat) $Fe(OH)_3$. Versetzt man die Auflösung eines Ferrisalzes mit überschüssigem Kali, Ammoniak oder kohlensauren Alkalien, so bildet sich ein gelbbrauner, flockig amorpher Niederschlag, der Ferrihydroxyd ist, welches getrocknet eine dichte braune Masse von glänzendem, muscheligem Bruche darstellt, die durch Glühen in Eisenoxyd übergeht. Ferrihydroxyd von übrigens anomaler Zusammensetzung findet sich aber auch natürlich als Brauneisenstein oder sogenannter brauner Glaskopf, meist kugelige, traubige, nierenförmige Gestalten von dunkelbrauner Farbe und gelbbraunem Strich bildend, und vorzüglich auf Gängen im älteren Gebirge vorkommend. Auch der Brauneisenocker, sowie das Nadeleisenerz (Goethit) und der Gelbeisenstein gehören hierher. Ferrihydroxyd ist ferner der Eisenrost, der aber, ebenso wie alles natürlich vorkommende Ferrihydroxyd, etwas ammoniakhaltig ist.

Brauneisenstein.

Der Rost ist Eisenhydroxyd.

Frisch gefälltes Ferrihydroxyd löst sich in einer Lösung von Eisenchlorid oder von Ferriacetat in erheblicher Menge auf. Wird eine derartige Lösung der Dialyse unterworfen (vergl. S. 463), so diffundiren die Salze und etwa vorhandene freie Säure, und in dem Dialysator (Figur 232) bleibt in Wasser lösliches Ferrihydroxyd als eine blutrote klare Flüssigkeit zurück, welche aber, längere Zeit sich selbst überlassen, und ebenso durch Zusatz der geringsten Mengen von Salzen, Säuren oder Alkalien gallertiges Ferrihydroxyd ausscheidet.

Lösliches Eisenhydroxyd.

Das durch Fällung eines Ferrisalzes mit Ammoniak oder mit Magnesia frisch bereitete und in Wasser suspendirte Eisenhydroxyd dient als Gegengift bei Arsenikvergiftungen, da es sich mit Arsen leicht zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt, wodurch das Arsen unschädlich gemacht wird, insoweit es nicht bereits resorbirt ist. Eisenhydroxyd wird technisch zur Leuchtgasreinigung benutzt; es absorbirt Schwefelwasserstoff und Cyan (vergl. unten).

Eisensäure.

Während das zweiwertige Eisen mit dem Magnesium Ähnlichkeit besitzt, das dreiwertige mit dem Aluminium in Parallele gestellt werden kann, zeigt das Eisen sofort ganz andere Eigenschaften, wenn es sechswertig auftritt; es schliefst sich dann im Verhalten dem Schwefel an und bildet eine freilich sehr unbeständige Eisensäure H_2FeO_4, deren dunkelrote Salze in ihrer Krystallform den entsprechenden Salzen der Schwefelsäure H_2SO_4 gleichen.

Eisensaures Kalium.

Eisensaures Kalium K_2FeO_4 bildet sich beim Glühen von Eisen mit Kaliumnitrat oder Kaliumsuperoxyd; bei der Einwirkung von Chlor auf

in konzentrirter Kalilauge verteiltes Eisenoxyd; endlich auf galvanischem Wege, wenn man vermittelst Gufseisen als Anode den galvanischen Strom durch eine Lösung von Kaliumhydroxyd leitet.

Darstellung von eisensaurem Kalium.

Ein inniges Gemenge von 10 g *ferrum limatum* und 20 g Salpeter wird in einem kleinen Glaskölbchen mittels einer kräftigen Gaslampe stark erhitzt. Alsbald geht die Vereinigung unter Erglühen der Masse vor sich. Man läfst die geschmolzene Masse erkalten und übergiefst sie dann mit Wasser, wobei eine tief rotviolette, fast undurchsichtige Masse von eisensaurem Kalium erhalten wird. Eisensaures Kalium bildet dunkelrote, kleine, prismatische Krystalle, isomorph mit jenen des Kaliumsulfats, in Wasser mit intensiv kirschroter Farbe löslich, in dieser Lösung sich aber sehr bald unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Sauerstoff zersetzend. Das Natriumsalz verhält sich ebenso.

Eisensaures Baryum.

Eisensaures Baryum $BaFeO_4$ wird durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer Lösung des Kaliumsalzes in Gestalt eines roten Niederschlages erhalten. Dieses Salz ist in Wasser unlöslich und ziemlich beständig.

Verbindungen des Eisens mit anderen Metalloiden.

Stickstoffeisen.

Stickstoffeisen Fe_2N (?) erhält man bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf wasserfreies Eisenchlorür in der Rotglut, als eine metallische weifse bis graue Masse, welche, ähnlich wie Stahl, leicht und dauernd magnetisch wird und mit Kohle geglüht, in eine dem Stahl ähnliche Substanz übergeht. Ob reines Eisen imstande ist, bei Glühhitze Stickgas unter Bildung von Stickstoffeisen zu absorbiren, ist noch fraglich, Stahl enthält Stickstoff in gebundenem Zustande; man erhält aus verschiedenen Stahlsorten 0,01 bis 0,04 Prozent Ammoniakstickstoff. In Form welcher Verbindung dieser Stickstoff (der nach Harbord und Twynam die Brauchbarkeit des Stahles wesentlich beeinträchtigt) in dem Stahl vorhanden ist, ist ebenso wenig bekannt, wie die Bindungsform des Stickstoffs in Eruptivgesteinen, welche ungefähr in denselben Mengen sich bewegt wie der Stickstoffgehalt eines normalen Stahles. Frischer Porphyr enthält z. B. im Mittel 0,014 Prozent Ammoniakstickstoff, also in der Tonne 140 g Stickstoff, entsprechend 170 g oder 224 Liter Ammoniakgas; berücksichtigt man das hohe specifische Gewicht des Gesteins, so ergiebt sich, dafs jeder Kubikmeter bei der Verwitterung mehr als 500 Liter Ammoniakgas entwickelt, so dafs also der Porphyr mehr als sein halbes Volumen Ammoniak liefern kann (Erdmann).

Ferronitrat.

Ferronitrat $Fe(NO_3)_2 + 6H_2O$ wird durch doppelte Umsetzung aus Ferrosulfat mit Baryumnitrat erhalten; das wasserhaltige Salz schmilzt bereits bei 60° und ist sehr zersetzlich. 100 g der bei 18° gesättigten Lösung enthalten 45,14 g wasserfreies Ferronitrat (Funk).

Ferrinitrat.

Ferrinitrat (salpetersaures Eisenoxyd) $Fe(NO_3)_2$ wird durch Auflösen von Eisen in mäfsig konzentrirter Salpetersäure und Abdampfen gewonnen; es bildet eine rotbraune, nicht krystallisirbare Masse; in Wasser mit rotgelber Farbe löslich, verliert es beim Erhitzen die Säure, wobei zuerst basisches Salz, dann reines Eisenoxyd im Rückstande bleibt.

Eisensulfür.

Ferrosulfid (Einfach-Schwefeleisen) FeS ist eine graugelbe, metallglänzende oder grauschwarze Masse, unlöslich in Wasser, sich aber an feuchter Luft zu löslichem Ferrosulfat oxydirend; es entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoffgas. Bei der Oxydation des Einfach-Schwefeleisens an der Luft findet bedeutende Temperaturerhöhung statt. Bei Luftabschlufs geglüht, wird es nicht zersetzt; an der Luft erhitzt,

verwandelt es sich in Ferrosulfat; bei stärkerem Erhitzen entweicht Schwefeldioxyd und es bleibt Eisenoxyd zurück.

In feinverteiltem feuchtem Zustande, z. B. in Mischung mit Sägespänen locker aufgeschichtet, verwandelt sich das Schwefeleisen an der Luft in ein Gemenge von Eisenhydroxyd und Schwefel. Darauf gründet sich die Regenerirung der Leuchtgasreinigungsmasse (vgl. S. 606).

Kleine Mengen von Einfach-Schwefeleisen finden sich im Meteoreisen (Troilit). Man erhält es künstlich: durch direkte Vereinigung des Eisens mit Schwefel bei höherer Temperatur; durch Eintauchen von glühendem Stabeisen in geschmolzenen Schwefel; durch Schmelzen von Eisenfeile mit Schwefel; auf nassem Wege durch Fällung der Lösung eines Ferrosalzes mit Schwefelammonium.

Das auf trockenem Wege erhaltene Einfach-Schwefeleisen wird in den Laboratorien zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas benutzt.

Eisensesquisulfid

Eisensesquisulfid (Anderthalb-Schwefeleisen) Fe_2S_3 erhält man durch Glühen von Einfach-Schwefeleisen mit Schwefel, oder indem man Schwefelwasserstoffgas über auf 100° erwärmtes Eisen leitet. Graugelbe, metallisch aussehende Masse.

Das Anderthalb-Schwefeleisen kann man als das Anhydrid eines Hydrosulfides der Formel S=Fe–SH betrachten, an und für sich zwar nicht dargestellt, aber in gewissen Derivaten anzunehmen, welche als die Metallverbindungen dieses Hydrosulfides erscheinen. Solche Verbindungen sind: FeS–SK Kaliumeisensulfid, FeS–SNa Natriumeisensulfid, FeS–SAg Silbereisensulfid u. a. m.

Eisendisulfid, Schwefelkies.

Zweifach-Schwefeleisen FeS_2 (Schwefelkies oder Pyrit) gehört zu den in der Natur am häufigsten vorkommenden Eisenverbindungen. Der Pyrit krystallisirt in messinggelben, metallglänzenden regulären Würfeln oder davon abgeleiteten Formen, ist oft so hart, daſs er am Stahle Funken giebt, nicht magnetisch und hat ein specifisches Gewicht von 5,0. Er wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen. Beim Glühen verliert er einen Teil seines Schwefels (S. 236) und verwandelt sich in eine Verbindung Fe_3S_4.

Strahlkies.

Das Zweifach-Schwefeleisen kommt auch noch in einer Varietät in der Natur vor, welche Krystalle des rhombischen Systems bildet: als Strahlkies (Wasserkies, Speerkies). Es ist sonach dimorph. Der Strahlkies ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, an feuchter Luft sich sehr rasch zu schwefelsaurem Eisenoxydul zu oxydiren; da diese Oxydation mit einer sehr bemerkbaren Wärmeentwickelung verbunden ist, so erklärt sich hieraus die Thatsache, daſs Steinkohlenlager, welche viel Strahlkies enthalten, zur Selbstentzündung sehr geneigt sind.

Künstlich erhält man Zweifach-Schwefeleisen, indem man Eisenoxyd bei einer über 100° reichenden Temperatur einem Strome von Schwefelwasserstoffgas aussetzt.

Magnetkies.

Eine andere in der Natur vorkommende Schwefelverbindung des Eisens ist der Magnetkies oder Leberkies. Der Magnetkies krystallisirt im

hexagonalen Systeme, ist von bronzegelber Farbe, hat Metallglanz und ist magnetisch; er enthält weniger Schwefel als der Pyrit.

Ferrosulfat.

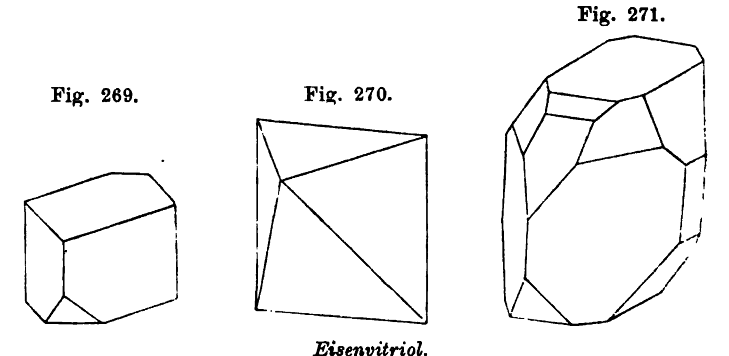
Ferrosulfat (schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol) $FeSO_4 + 7H_2O$ findet sich als sekundäres Erzeugnis, durch Oxydation von Eisenkiesen entstanden, auf alten Grubengebäuden und in Höhlen und Klüften des Thon- und Kohlenschiefers.

Es wird durch Auflösen von Eisen oder Schwefeleisen in verdünnter Schwefelsäure dargestellt. In ersterem Falle entwickelt sich dabei Wasserstoffgas, in letzterem Schwefelwasserstoffgas:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2,$$
$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Wegen seiner Anwendung in der Technik, in der Färberei, zur Tintenbereitung, als Desinfektionsmittel, in der Pharmacie wird der Eisenvitriol im Grofsen dargestellt. Das Material dazu sind Schwefelkiese. Aus diesen bildet sich durch Oxydation entweder schon beim Verwittern, d. h. beim blofsen Liegen an der Luft, oder durch Erhitzen an der Luft (durch Rösten) schwefelsaures Eisenoxydul, welches daraus durch Behandlung mit Wasser ausgezogen und aus der Lösung durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

Eisenvitriol bildet blafs blaugrüne, klare Krystalle, die meist monoklin sind (Fig. 269 bis 271); indessen kann der Eisenvitriol auch mit


Fig. 269. Fig. 270. Fig. 271.

Eisenvitriol.

Bittersalz und Zinkvitriol isomorph im rhombischen System krystallisiren. Er verliert beim Erhitzen leicht 6 Moleküle Krystallwasser, das siebente Molekül aber erst bei 300°. Dabei zerfallen sie zu einem weifsen Pulver von wasserfreiem Salze. Auch an trockener Luft verwittern die Krystalle allmählich, indem sie zu einem gelben Pulver (unter teilweiser höherer Oxydation) zerfallen. Zum Glühen erhitzt, zerfällt der Eisenvitriol in Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und Eisenoxyd, ein Verhalten, auf dem die Gewinnung der Nordhäuser Schwefelsäure (vergl. S. 252) beruhte. In Wasser ist er mit blafsgrünlicher Farbe leicht löslich: 100 g Wasser lösen in der Kälte 60 g, bei 100° über 330 g Eisenvitriol.

Specifisches Gewicht von Eisenvitriollösungen.

Prozentgehalt	Specifisches Gewicht	Prozentgehalt	Specifisches Gewicht
5	1,027	25	1,143
10	1,054	30	1,174
15	1,082	35	1,206
20	1,112	40	1,239

Wenn man den Eisenvitriol bei einer Temperatur von + 80° aus seinen Auflösungen krystallisiren läfst, so enthalten die sich ausscheidenden Krystalle nur 4 Moleküle Krystallwasser. Läfst man die Auflösung an der Luft stehen, so findet eine teilweise höhere Oxydation zu Ferrisulfat statt, welches zum Teil, die Lösung gelb färbend, gelöst bleibt, zum Teil aber, als basisches Salz, sich als gelber Niederschlag absetzt. Wegen seiner grofsen Neigung, sich höher zu oxydiren, ist der Eisenvitriol ein **kräftiges Reduktionsmittel**: er fällt das Gold aus seinen Lösungen und geht bei Gegenwart von Kalk oder anderen basischen Mitteln in Eisenhydroxydul über, welches noch viel energischere Reduktionswirkungen ausübt (Reduktion von Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen, von Indigblau zu Indigweifs). Die wässerige Lösung des Eisenvitriols absorbirt Stickoxydgas unter dunkelbrauner Färbung (S. 177).

Doppelsalze des Ferrosulfats.

Das Ferrosulfat neigt sehr zur Bildung von **Doppelsalzen**, welche meist denen des Magnesiumsulfats isomorph sind. Zu merken ist das **Ammoniumferrosulfat** $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 + 6H_2O$, welches luftbeständiger ist als der Eisenvitriol und daher in der Mafsanalyse (Oxydimetrie) mit Vorliebe verwendet wird. 100 g Wasser lösen bei 0° 12 g, bei 75° 57 g wasserfreies Ammoniumferrosulfat.

Ferrisulfat (schwefelsaures Eisenoxyd) $Fe_2(SO_4)_3$ bildet ein gelblichweifses, amorphes Pulver, in Wasser mit rotgelber Farbe löslich, von adstringirend eisenhaftem Geschmack. Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliefst. Die verdünnte Lösung trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines basischen Salzes. Beim starken Erhitzen giebt es Schwefelsäureanhydrid aus und Eisenoxyd bleibt im Rückstande. Es findet sich im Mineralreiche als **Coquimbit**, ein in sechsseitigen Säulen krystallisirendes, oder auch wohl derbes Mineral von violettweifser Farbe. Man erhält es durch Kochen von Eisenoxyd mit Schwefelsäure und Abdampfen, oder durch Oxydation von Ferrosulfat mittels Salpetersäure.

Coquimbit.

Specifisches Gewicht von Ferrisulfatlösungen.

Proz. $Fe_2(SO_4)_3$	Spec. Gew.	Proz $Fe_2(SO_4)_3$	Spec. Gew.
5	1,0426	35	1,3782
10	1,0854	40	1,4506
15	1,1324	45	1,5298
20	1,1825	50	1,6148
25	1,2426	55	1,7050
30	1,3090	60	1,8006

Basisch schwefelsaures Eisenoxyd.

Basische Ferrisulfate kommen als Vitriolocker, auch als Fibroferrit vor, und setzen sich aus Eisenvitriollösungen beim Stehen an der Luft ab.

Eisenalaune.

Das Ferrisulfat bildet analog dem Aluminiumsulfat Alaune, unter denen sich der in grofsen, schwach amethystfarbigen Oktaëdern krystallisirende Rubidiumeisenalaun $RbFe(SO_4)_2 + 12H_2O$ durch seine Beständigkeit und grofse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Dieses Salz ist von Wichtigkeit für die Reindarstellung der Rubidiumverbindungen; da der Kaliumeisenalaun nur bei einer Temperatur von $+2$ bis $+3^0$ krystallisirt und bereits bei 33^0 unter Zersetzung schmilzt, so bietet die Darstellung des Rubidiumeisenalauns, der sich ohne Zersetzung aus heifsem Wasser umkrystallisiren läfst, das beste und bequemste Mittel dar, um Rubidiumsalze von den sie stets begleitenden Kalisalzen zu befreien (Erdmann). Das Ammonium ist auch in dieser Beziehung dem Kalium unähnlich und schliefst sich ganz eng an das Rubidium an (vergl. S. 198 und 496). Der käufliche Eisenalaun ist der Ammoniumeisenalaun $NH_4Fe(SO_4)_2 + 12H_2O$.

Eisenchlorür.

Wasserfreies Eisenchlorür $FeCl_2$ erhält man durch Glühen von Eisen in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgase, auch durch Glühen von Eisen mit Chlorammonium; es bildet weifse, talkartige Schuppen, in der Rotglühhitze schmelzend und beim Erkalten wieder krystallisirend, in stärkerer Hitze flüchtig und in glänzenden Blättchen sublimirend. Man stellt es am besten durch Reduktion von wasserfreiem Eisenchlorid in trockenem Wasserstoffstrome dar. 100 g Wasser lösen schon in der Kälte 130 g Eisenchlorür; die Lösung setzt, konzentrirt, in der Kälte blafsgrüne Krystalle von wasserhaltigem Eisenchlorür $FeCl_2 + 4H_2O$ ab, die sich nicht ohne Zersetzung wieder entwässern lassen.

Eisenchlorid.

Beim Eisenchlorid $FeCl_3$ ist der Unterschied zwischen der wasserfreien und der wasserhaltigen Verbindung ein noch viel gröfserer als beim Eisenchlorür. Das wasserfreie Eisenchlorid erhält man in metallglänzenden, irisirenden, dunkeln Tafeln oder grün schimmernden Krystallblättern als Sublimat beim Überleiten von Chlorgas über blanken Eisendraht, welcher auf einem Gasofen in einer tubulirten Retorte kräftig erhitzt wird. Es beginnt schon bei 100^0 zu sublimiren und siedet bei etwa 280^0. Das wasserfreie Eisenchlorid zerfliefst sehr leicht zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit (Oleum Martis) und löst sich in Wasser unter starker Erhitzung, ist auch in Alkohol und in Äther sowie in anderen organischen Flüssigkeiten (Benzol, Toluol, Xylol) leicht löslich; in wasserfreien Lösungen wirkt das Eisenchlorid als kräftiger Chlorüberträger (vergl. S. 345). Die wässerige Lösung zeigt bei $17^1/_2{}^0$ folgende specifische Gewichte:

Specifisches Gewicht von Eisenchloridlösungen.

Proz. $FeCl_3$	Spec. Gew.	Proz. $FeCl_3$	Spec. Gew.
10	1,073	40	1,362
20	1,154	50	1,487
30	1,257	60	1,632

Konzentrirte Lösungen setzen in der Kälte gelbe, strahlige Krystallmassen von wasserhaltigem Eisenchlorid $FeCl_3 + 6\,H_2O$ ab. Sehr verdünnte wässerige Eisenchloridlösungen, erwärmt, zeigen die Erscheinungen der *Dissociation*; sie zerfallen in freie Salzsäure und Eisenoxyd, welches aber gelöst bleibt. Unterwirft man solche Lösungen der Dialyse, so dialysirt Salzsäure und colloidales lösliches Eisenoxyd bleibt zurück.

Eisenbromür.

Wasserfreies Eisenbromür $FeBr_2$ bildet sich sehr leicht durch einfache Addition von Eisen und Brom bei höherer Temperatur, da das Eisenbromid nur bei niederer Temperatur beständig ist.

100 g blankes Eisen wird in Drahtform in einem Rundkolben auf dem Gasofen kräftig erhitzt und 100 ccm Brom aus einem Wasserbade langsam in den Rundkolben hineindestillirt. Die den Bromdampf zuführende Glasröhre mufs bis dicht an den Boden des Kolbens heruntergehen, aber das heifse Glas mufs vor dem Zerspringen infolge des Herabfallens von Tropfen flüssigen Broms entweder durch aufliegendes Eisenmetall oder durch etwas Asbest geschützt sein. Wenn die Reaktion begonnen hat, kann man die Temperatur etwas mäfsigen. Zum Schlufs wird getrocknete Luft oder Kohlensäure durch den Apparat geschickt und das Präparat nach dem Zerschlagen des Kolbens in bereit gehaltene tarirte, mit passenden Stopfen versehene Reagirröhren noch warm eingefüllt. Die Reagirröhren werden sofort vor dem Gebläse zugeschmolzen, wobei man Sorge tragen mufs, dafs die wasserhaltigen Verbrennungsgase nicht in das Röhrchen hineinschlagen. Wasserfreies Eisenbromür ist sehr hygroskopisch; es dient als Bromüberträger und zur Darstellung von Bromwasserstoff (S. 301). Zur Darstellung von Eisenbromid $FeBr_3$ mischt man 25 g wasserfreies Eisenbromür mit 3 ccm Brom in der Kälte. Das käufliche Bromeisen, welches zur Darstellung von Bromkalium und Bromnatrium dient (S. 297, 300 u. 488), ist ein wasserhaltiges, dunkelbraunes, an der Luft zerfliefsliches Produkt, welches Bromür und Bromid in solchem Verhältnis gemischt enthält, dafs beim Fällen mit Alkalikarbonat weder schleimiges Eisenhydroxydul, noch das ebenso voluminöse Eisenhydroxyd niederfällt, sondern schwarzes, körniges, gut filtrirbares Ferro-Ferrihydroxyd (S. 596).

Eisenbromid. Technisches Bromeisen.

Eisenjodür.

Eisenjodür FeJ_2 ist eine braune, in der Rotglühhitze schmelzende, bei noch höherer Temperatur flüchtige Masse, welche aus der wässerigen Lösung in blafsgrünen wasserhaltigen Krystallen $FeJ_2 + 4\,H_2O$ anschiefst. Das Eisenjodür zersetzt sich an der Luft, unter Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Eisenoxyd, sowohl für sich als auch in Lösung sehr leicht. Es wird am einfachsten in Auflösung erhalten, indem man Eisenfeile und Jod mit Wasser übergiefst. Die erhaltene Lösung, mit Milchzucker eingedampft, liefert ein pharmaceutisches Präparat (*Ferrum jodatum saccharatum*).

Eisenjodid.

Eisenjodid FeJ_3 ist nur in Lösung bekannt; wird durch Behandlung des Eisenjodürs mit Jod erhalten. Die braunrote, nach Jod riechende Flüssigkeit ist der *Liquor ferri sesquijodati* der Pharmakopöen.

Phosphoreisen.

Ein hervorragend beständiges, nur in einer Mischung von Salpetersäure mit Flufssäure lösliches Phosphoreisen Fe_2P erhält man durch Umsetzung von Phosphorkupfer CuP mit metallischem Eisen im elektrischen Ofen, wobei das Kupfer sich verflüchtigt (Marroneau). Auch durch Einwirkung rotglühenden Eisens auf die Halogenverbindungen des Phosphors entsteht ein Phosphoreisen, angeblich von anderer

Zusammensetzung. Phosphoreisen ist häufig im Roheisen enthalten und macht dieses kaltbrüchig.

Ferrophosphat.

Ferrophosphat (phosphorsaures Eisenoxydul) $Fe_3(PO_4)_2 + 8H_2O$ erhält man durch Fällung eines löslichen Eisenoxydulsalzes mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium als weifsen Niederschlag, der getrocknet an der Luft bald schmutzig blaugrün wird, indem er sich in Oxyduloxydsalz verwandelt. Phosphorsaures Eisenoxydul ist auch das unter dem Namen Vivianit bekannte Mineral; es ist in Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich.

Ferriphosphat.

Ferriphosphat (phosphorsaures Eisenoxyd) $FePO_4 + 4H_2O$ wird aus Lösungen von Ferrisalzen oder von Eisenchlorid durch gewöhnliches phosphorsaures Natrium als gelblichweifser, flockig gelatinöser, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag gefällt.

Basisch phosphorsaure Ferrisalze von anomaler Zusammensetzung sind in mehreren Mineralien und Eisenerzen enthalten, so im Raseneisenstein oder Sumpferz, im Grüneisenstein, Delvauxit und Karphosiderit.

Durch Fällung von Eisenchloridlösung mit pyrophosphorsaurem Natrium erhält man das Salz $Fe_4(P_2O_7)_3 + 9H_2O$. Dasselbe stellt ein gelblichweifses Pulver dar, welches beim Erhitzen dunkler wird. Es ist unlöslich in Wasser und in Essigsäure, löslich in Säuren, in Ammoniak und in Phosphaten. Seine Auflösung in einer wässerigen Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium wird als Arzneimittel angewendet.

Arsenigsaures Eisenoxyd.

Arsenigsaures Eisenoxyd (Ferriarsenit) entsteht beim Schütteln von Ferrihydroxyd (frisch gefällt) mit wässeriger, arseniger Säure. Dem Ferrihydroxyd im Äufseren sehr ähnlich. Unlöslich in Wasser und Essigsäure. Auf der Bildung dieses Salzes und seiner Unlöslichkeit beruht die Wirksamkeit des frisch gefällten Ferrihydroxydes als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen.

Arsensaures Eisenoxydul.

Arsensaures Eisenoxydul (Ferroarseniat) kommt im Mineralreiche als Pharmakosiderit oder Würfelerz in grünen, tesseralen Krystallen vor, die als eine Verbindung von arsensaurem Eisenoxydul mit arsensaurem Eisenoxyd betrachtet werden können. Reines arsensaures Eisenoxyd (Ferriarseniat) kommt im Mineralreiche als Skorodit $FeAsO_4 + 2H_2O$ vor.

Arsensaures Eisenoxyd.

Kohlenstoffeisen.

Das Eisen löst bei hoher Temperatur Kohle, Graphit und Diamant und verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu verschiedenen Eisencarbiden, von denen die Verbindungen FeC_4, FeC_8 und Fe_3C_2 aus dem Spiegeleisen und dem grauen Roheisen isolirt worden sind. Die Eigenschaften des technischen Eisens, welches 0,6 bis 5,0 Prozent Kohlenstoff enthält, sind wesentlich von seinem Gehalte an Eisencarbid abhängig.

Kohlenoxydeisen.

Fein verteiltes Eisen, aus Eisenoxalat bei niederer Temperatur (400°) im Wasserstoffstrome gewonnen, verbindet sich bei 80° mit Kohlenoxyd zu einer flüchtigen Verbindung, welche die Zusammensetzung FeC_4O_4 zu besitzen scheint, während bei gewöhnlicher Tempe-

ratur das fein verteilte Eisen mit Kohlenoxydgas Eisenpentakarbonyl $Fe(CO)_5$ liefert, eine bernsteingelbe Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,47, dem Siedepunkte 103°, der Dampfdichte 6,5 und dem Erstarrungspunkte — 21°. Durch Einwirkung des Lichtes setzt das Eisenpentakarbonyl goldfarbige, unlösliche Krystalle von Eisenheptakarbonyl $Fe_2(CO)_7$ ab, welche beim Erhitzen in Eisenmetall, Kohlenoxydgas und Eisenpentakarbonyl zerfallen.

Diese Verbindungen sind erst neuerdings durch Mond, Langer und Quincke entdeckt worden und haben die Erklärung für die schon lange bekannte Thatsache gegeben, dafs erhitzte Eisenplatten eine starke Absorptionsfähigkeit und grofse Durchlässigkeit für das giftige Kohlenoxydgas besitzen, ein Umstand, der sich bei der Benutzung eiserner Öfen zum Heizen bewohnter Räume oft sehr unangenehm geltend macht. Offenbar bildet sich intermediär eine Kohlenoxydverbindung des Eisens, welche dann wieder zerfällt und das Kohlenoxydgas an der anderen Seite der Eisenplatte austreten läfst (vergl. die ähnlichen bezüglich des Verhaltens von Gasen gegen Kautschukmembranen und gegen glühende Metallröhren beobachteten Erscheinungen, S. 92 und 111). Auch die aus Schwefeleisen erhaltene flüchtige Eisenverbindung (S. 259) enthält Kohlenstoff Die Konstitution der Eisenkarbonylverbindungen ist nach Ferreira da Silva eine ringförmge:

```
    ,CO-CO,                    ,CO-CO-CO-Fe
CO<        >Fe           CO<           |
    `CO-CO´                    `CO-CO-CO-Fe
```

Ferropentakarbonyl — Diferroheptakarbonyl.

Ferrokarbonat (kohlensaures Eisenoxydul) $FeCO_3$ findet sich in der Natur krystallisirt als das unter dem Namen Spateisenstein bekannte Mineral. Dieser krystallisirt in Rhomboedern des hexagonalen Systems und besitzt häufig eine graue, gelbe oder braune Farbe. Eine kugelige, traubige Varietät ist der Sphärosiderit. In den Spateisensteinen ist das Eisen zuweilen teilweise durch Mangan, Calcium oder Magnesium ersetzt. Er ist ein sehr geschätztes Eisenerz.

Ferrokarbonat. Spateisenstein.

Sphärosiderit.

Künstlich, durch Fällung eines löslichen Ferrosalzes mit kohlensaurem Natrium oder Kalium erhalten, stellt das Ferrokarbonat einen weifsen, flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar, der an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure sich in Eisenhydroxyd verwandelt, wobei seine Farbe aus dem Weifsen ins Schmutziggrüne und dann ins Braunrote übergeht.

Das kohlensaure Eisenoxydul ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in kohlensäurehaltigem Wasser leicht als saures kohlensaures Eisenoxydul auf. Diese Verbindung ist ein Bestandteil vieler Eisensäuerlinge und Stahlquellen, zu deren bekanntesten die von Pyrmont, Bocklet, Schwalbach, Spaa, Steben zählen. Infolge der Zersetzung, welche es bei längerer Einwirkung der Luft allmählich erleidet, scheidet sich am Rande solcher Quellen der sogenannte Eisenocker aus, mit anderen Stoffen gemengtes Eisenhydroxyd.

Ein kohlensaures Eisenoxyd ist nicht bekannt.

Ein Eisencyanür $Fe(CN)_2$ ist nicht erhältlich, weil es sich sofort mit überschüssiger Blausäure zu Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4Fe(CN)_6$ vereinigt; diese Säure fällt als weifses Krystallpulver aus

Ferrocyanwasserstoffsäure.

konzentrirter Lösung des gelben Blutlaugensalzes mit viel konzentrirter Salzsäure aus; sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus alkoholischer Lösung durch Äther wieder ausgeschieden. Sie bildet eine Reihe sehr charakteristischer Salze, von denen diejenigen mit Kalium und mit dreiwertigem Eisen die wichtigsten sind.

Ferrocyankalium.

F e r r o c y a n k a l i u m (gelbes Blutlaugensalz) $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ entsteht durch Einwirkung von Cyankalium auf Eisenoxydulsalze:

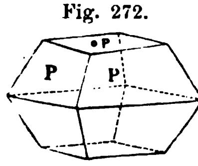
$$6KCN + FeSO_4 = K_4Fe(CN)_6 + K_2SO_4.$$

Im Grofsen stellte man es früher dar durch Eintragen einer Mischung von absolut trockenen stickstoffhaltigen tierischen Abfällen mit Eisenfeilspänen in schmelzende, hellrotglühende Pottasche; es bilden sich Cyankalium KCN und Kaliumeisensulfid $KFeS_2$ (S. 599), welche sich mit Wasser zu Ferrocyankalium umsetzen. Jetzt ist das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Ferrocyankaliums die G a s r e i n i g u n g s m a s s e, d. h. jener Rückstand, welcher bei der Reinigung des Leuchtgases mittels Eisenhydroxyd nach Erschöpfung dieses Absorptionsmittels hinterbleibt. Die erschöpfte Gasreinigungsmasse, welche grofse Mengen von freiem Schwefel enthält (S. 599), wirkt nicht mehr, weil das Eisenhydroxyd durch die im Leuchtgase vorhandenen Cyanverbindungen in Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure umgewandelt ist. Sie wird mit Ätzkalk in Ferrocyancalcium umgewandelt; aus der Lösung fällt Chlorkalium ein in heifsem Wasser schwer lösliches Kaliumcalciumdoppelsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure $K_2CaFe(CN)_6$, welches endlich mit Pottasche aufgeschlossen wird.

Gasreinigungsmasse.

Ferrocyankalium ist ein citronengelbes Salz, welches in grofsen, monoklinen, quadratischen Krystallen in den Handel kommt (Figur 272). 100 g Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 25 g, bei 100° etwa 50 g des Salzes. Sein Krystallwasser geht schon unter 100° fort; bis zum Schmelzen erhitzt, zerfällt es unter Bildung von Cyankalium (S. 491); verdünnte Schwefelsäure entwickelt Blausäure, konzentrirte Kohlenoxyd. Gelbes Blutlaugensalz dient zur Darstellung von Cyankalium, Blausäure, Berlinerblau sowie in der analytischen Chemie als Reagens auf Eisen, mit dessen Oxydsalzen es das charakteristische F e r r i f e r r o c y a n i d $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (B e r l i n e r b l a u) bildet, und auf K u p f e r, dessen Salze braunes Ferrocyankupfer fällen.

Fig. 272.

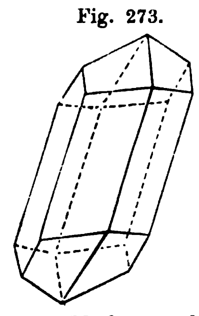


Gelbes Blutlaugensalz.

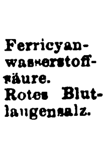
Berlinerblau.

Mit Eisenoxydulsalzen bildet das Ferrocyankalium weifses amorphes F e r r o f e r r o c y a n i d $Fe_2(CN)_6$, das an der Luft durch Sauerstoffaufnahme blau wird.

Fig. 273.



Rotes Blutlaugensalz.


Ferricyanwasserstoffsäure. Rotes Blutlaugensalz.

F e r r i c y a n k a l i u m (rotes Blutlaugensalz) $K_3Fe(CN)_6$ erhält man durch Einleiten von Chlorgas in die Lösungen von gelbem Blutlaugensalz bis zum Aufhören der Berlinerblaureaktion:

$$2K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KCl.$$

Das rote Blutlaugensalz krystallisirt wasserfrei in dunkelroten rhombischen Prismen (Figur 273); 100 g Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 33 g, bei 100° 77 g des Salzes. Durch konzentrirte Salzsäure erhält man die freie F e r r i c y a n w a s s e r s t o f f s ä u r e $H_3Fe(CN)_6$ in Form von zersetzlichen, wasser- und alkohollöslichen Krystallen.

Durch Zusatz von Eisenoxydulsalzen zu Ferricyankalium erhält man einen dem Berlinerblau ähnlichen Farbstoff, das sogenannte Turnbulls Blau.

Kocht man gelbes Blutlaugensalz mit verdünnter Salpetersäure, so entsteht Nitroprussidwasserstoffsäure $H_2Fe(CN)_5NO$, deren rotes Natriumsalz $Na_2Fe(CN)_5NO + 2H_2O$ aus der nach dem Krystallisiren des Salpeters hinterbleibenden Lauge durch Neutralisiren mit Soda erhalten wird. Es dient in alkalischer Lösung als Reagens auf Schwefelwasserstoff. Nitroprussidnatrium.

Ferrirhodanid $Fe(CNS)_3 + 3H_2O$ erhält man in schwarzroten Würfeln durch Wechselwirkung von wasserfreiem Ferrisulfat mit Rhodankalium (S. 491) unter Alkohol. Das Rhodaneisen ist in Wasser, in Alkohol und namentlich in Äther leicht mit intensiv blutroter Farbe löslich. Bei Zugabe von Rhodansalzen zu Eisenoxydsalzen entsteht daher selbst in sehr verdünnten Lösungen eine blutrote Färbung, welche beim Durchschütteln mit wenig Äther auf die ätherische Schicht mit verstärkter Intensität übergeht. Diese Reaktion dient zum sehr empfindlichen Nachweis sowohl für Eisenoxydsalze, als auch für Rhodanverbindungen (S. 440). Rhodaneisen.

Das technische Eisen ist immer mehr oder weniger siliciumhaltig, Gufseisen kann davon bis zu 5 Prozent enthalten. Künstlich sind die Verbindungen Fe_2Si, $FeSi$ und $FeSi_2$ durch Zusammenschmelzen von Eisen mit Silicium oder mit Natriumfluorsilicium Na_2SiF_6 und Natrium bei Gegenwart von Flufsmitteln (Chlornatrium, Fluorcalcium) erhalten worden. Eisen und Silicium.

Ferrosilikat (kieselsaures Eisenoxydul) Fe_2SiO_4 ist ein Bestandteil zahlreicher Mineralien, so namentlich des Lievrits, Hyalosiderits und Fayaliths; es macht ferner den Hauptbestandteil der Frischschlacke aus. Es ist in Wasser unlöslich. Salzsäure löst daraus Eisenoxydul und hinterläfst Kieselgallerte. Ferrisilikate kommen im Eisensinter, Gelbeisenstein, Hisingerit, Anthosiderit, Chamoisit, Bohnerz, Stilpnomelan und anderen Mineralien vor. Frischschlacke.

Nickel, Ni.

Atomgewicht Ni = 58,41. Schmelzpunkt 1500°. Specifisches Gewicht 8,9.

Gediegen findet sich das Nickel als konstanter Begleiter des Eisens im Meteoreisen. Das gewöhnlichste Nickelerz ist Arsennickel; aufserdem begleitet das Nickel nicht nur das Kobalt, sondern auch Eisen und Kupfer sehr häufig in ihren Erzen. Auch in der Sonnenatmosphäre scheint es reichlich vorzukommen. Vorkommen.

Im Kleinen erhält man Nickel durch Reduktion seiner Oxyde in einem Strome von Wasserstoffgas als graues, pyrophorisches Pulver; durch heftiges Glühen von oxalsaurem Nickel, oder durch Reduktion seiner Oxyde mittels Kohle in Weifsglühhitze im geschmolzenen Zustande. Seine hüttenmäfsige Gewinnung im Grofsen ist ein sehr verwickelter Prozefs, auf den hier näher einzugehen nicht der Ort ist. Darstellung.

Eigenschaften.

Das Nickel ist ein Metall von grauweifser, etwas ins Gelbliche ziehender Farbe, von vollkommenem Metallglanze, politurfähig, ungefähr so hart wie Eisen und wie dieses hämmerbar und duktil; es läfst sich zu Platten auswalzen, und zu ziemlich feinen Drähten ausziehen. Es ist beinahe ebenso magnetisch wie das Eisen, schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Stabeisen und gehört daher zu den schwer schmelzbaren und strengflüssigen Metallen. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, hält sich auch an feuchter Luft lange unverändert, und hat sonach eine geringere Neigung, Sauerstoff aufzunehmen als das Eisen. In Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es unter Entwickelung von Wasserstoff löslich, auch von Salpetersäure wird es sehr leicht oxydirt.

Physiologische Wirkung der Nickelverbindungen.

Die Nickelverbindungen sind starke Gifte, von denen Dosen von $^1/_2$ g Kaninchen unter Krämpfen töten, während bei Hunden dazu reichlich 1 g notwendig ist. Bereits sehr kleine Dosen verursachen Erbrechen und Durchfall.

Atomgewicht.

Das Atomgewicht des Nickels ist noch nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit bekannt; sicher scheint nur, dafs es gröfser als dasjenige des Eisens und kleiner als das des Kobalts ist. Während die Bestimmungen von Clemens Winkler zu dem oben mitgeteilten Durchschnittswerte Ni = 58,41 führen, fanden Richards und Cushman ganz neuerdings Ni = 58,28.

Nickellegirungen.

Nickel legirt sich sehr leicht mit den meisten anderen Metallen; beim Gufs wird ihm eine kleine Menge Magnesium zugesetzt. Von technischer Bedeutung sind ferner die Legirungen mit Zink und mit Kupfer (s. dieses). Eine Legirung von Nickel mit Aluminium läfst sich dagegen nur auf einem Umwege erhalten, nämlich durch Eintragen einer Mischung von Schwefelnickel mit Aluminiumpulver in geschmolzenes Aluminium. Es ist nicht ratsam, Nickel und seine Legirungen, wie es vielfach geschieht, zu Kochgeschirren, Löffeln und anderen Efsgeräten zu verarbeiten, da aus solchen Geschirren beim längeren Kochen gesalzener und essigsaurer Speisen Nickel grammweise in Lösung geht und die Nickelsalze recht unangenehme Giftwirkungen verursachen (siehe oben). Dagegen ist das Nickel zu Münzmetall vorzüglich geeignet, da derartige Münzen auf kleineren Maschinen nur sehr schwer nachgemacht werden können. Unsere deutschen grauen Nickelmünzen enthalten nur 25 Prozent Nickel neben 75 Prozent Kupfer, woraus bereits deutlich die aufserordentliche Färbekraft erhellt, die dem Nickel in seinen Legirungen zukommt.

Nickel sollte nicht zu Kochgeschirren verwandt werden.

Geschichtliches und Statistisches.

Das Nickel wurde 1751 von Cronstedt und Bergmann als eigentümliches Metall erkannt; seine hüttenmäfsige Gewinnung wurde aber erst im Jahre 1824 versucht. In China wird freilich das Nickel schon seit den ältesten Zeiten in Form seiner Legirungen (Packfong) benutzt. Im Abendlande ist die Nickelindustrie erst durch die Verwendung des Nickels als Münzmetall in den letzten 25 Jahren in Blüte gekommen; seitdem ist besonders durch die galvanische Vernickelung das Nickel als Überzugsmetall mit seinen vorzüglichen Gebrauchseigenschaften bekannt geworden.

Das meiste Nickel wird in Kanada und Neukaledonien produzirt. Preußen brachte im Jahre 1890 484 Tonnen auf den Markt. Der Preis des Nickels betrug 1874 3,40 Mk. für das Kilogramm und stieg nach Einführung der Nickelmünzen auf 24 Mk., jetzt hat 1 kg Nickel den Wert von $2^1/_2$ Mk.

Nickeloxydul. Nickeloxydul $NiO = 74{,}29$ wird durch Glühen des Nickelhydroxydes oder des kohlensauren Nickels bei abgehaltener Luft erhalten. In Krystallen gewinnt man es durch starkes Glühen von schwefelsaurem Nickel mit schwefelsaurem Kalium. Es besitzt das specifische Gewicht 6,4 und bildet ein grünlichgraues, in Wasser unlösliches, nicht magnetisches Pulver, oder auch wohl olivengrüne kleine Krystalle. Es oxydirt sich an der Luft nicht höher und wird durch Kohle und Wasserstoff in der Hitze reduzirt.

Nickelsesquioxyd. Ein höheres Oxyd des Nickels, das Nickelsesquioxyd Ni_2O_3, erhält man durch gelindes Erhitzen von Nickelnitrat, -chlorat, -karbonat an der Luft oder im Sauerstoffstrome als schwarzes unlösliches Pulver, welches beim Glühen in das Oxydul übergeht und sich in Salpeter- und Schwefelsäure unter Entwickelung von Sauerstoffgas löst. Es entwickelt mit Salzsäure Chlor, indem Nickelchlorür $NiCl_2$ entsteht. In wässerigem Ammoniak löst es sich unter Entwickelung von Stickstoff als Oxydul auf. Es verhält sich sonach das Nickelsesquioxyd wie ein Superoxyd und bildet keine Salze, wie es seine mit dem Eisenoxyde übereinstimmende Zusammensetzung doch erwarten ließe.

Nickelhydroxyde. Nickelhydroxydul $Ni(OH)_2$, durch Fällung eines aufgelösten Nickelsalzes mit Kali oder Natron erhalten, stellt einen blaß apfelgrünen, flockigen Niederschlag dar, der in Wasser etwas löslich ist und nach dem Trocknen bei starkem Erhitzen sein Wasser verliert, indem er sich in reines Nickeloxydul verwandelt. Das Trihydroxyd $Ni(OH)_3$ erhält man durch Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser verteiltes Nickelhydroxydul, oder durch Behandlung von Nickelhydroxydul mit unterbromigsaurem Natrium (Natronlauge und Bromwasser).

Nickelnitrat. Nickelnitrat $Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$ schmilzt schon bei 57° in seinem Krystallwasser und geht leicht in das wasserärmere Salz $Ni(NO_3)_2 + 3H_2O$ über. 100 g der gesättigten Lösung enthalten bei 20° 49,06 g des wasserfreien Salzes.

Schwefelnickel, Haarkies. Einfach-Schwefelnickel NiS findet sich natürlich als Haarkies, ein grau- bis weißgelbes, undurchsichtiges, metallglänzendes, im hexagonalen Systeme krystallisirendes Mineral. Auch viele Magnetkiese enthalten geringe Mengen von Einfach-Schwefelnickel beigemengt. Schwefelnickel erhält man auf nassem Wege als schwarzen, in verdünnten Säuren sehr wenig löslichen Niederschlag durch Fällung eines Nickelsalzes mittels Schwefelammonium.

Nickelglanz. Zweifach-Schwefelnickel NiS_2 ist ein Bestandteil des unter dem Namen Nickelglanz bekannten Minerals, einer molekularen Verbindung des Zweifach-Schwefelnickels mit Nickelarsen, und des Nickelantimonglanzes.

Schwefelsaures Nickel. Nickelsulfat $NiSO_4 + 7H_2O$ wird durch Auflösen von Nickel, Nickeloxydul oder kohlensaurem Nickel in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Durchsichtige, schön smaragdgrüne Krystalle, deren Form,

wenn das Salz aus wässerigen Lösungen anschiefst, die des Bittersalzes ist (rhombisches System), während aus sauren Auflösungen sich quadratische Krystalle ausscheiden. Das Salz verwittert an der Luft, dabei weifs werdend; durch Erhitzen verliert es sein sämtliches Krystallwasser und wird zu hellgelbem, wasserfreiem Salze, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt. Es ist in Wasser leicht löslich.

Chlornickel.

Das Chlornickel $NiCl_2$ bildet im wasserfreien Zustande, so wie es durch Glühen von Nickel in einem Strome von Chlorgas erhalten wird, gelbe, glänzende, dem Musivgolde ähnliche Krystallschuppen; durch Abdampfen der Lösung von Nickel in Chlorwasserstoffsäure gewonnen, eine braungelbe Masse. Es sublimirt ohne zu schmelzen und löst sich in Wasser mit grüner Farbe. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich beim Konzentriren prismatische, schön grüne Krystalle $NiCl_2 + 9H_2O$ ab.

Nickel mit Phosphor, Arsen, Antimon.

Phosphornickel Ni_2P bildet grauglänzende durchsichtige Krystalle und entspricht im übrigen in Herstellung und Eigenschaften dem Phosphoreisen (S. 603). Verbindungen von Nickel mit Arsen finden sich im Mineralreiche als Plakodin $NiAs$, Rotarsennickel und Weifsarsennickel $NiAs_4$. Das Kupfernickel, das häufigste Nickelerz, ist ebenfalls $NiAs$. Auch das arsensaure Nickel $Ni_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$ kommt in der Natur im sogenannten Nickelocker vor. Nickel und Antimon finden sich im Mineralreiche verbunden als Antimonnickel und Nickelantimonglanz, letzterer eine Verbindung von Schwefelnickel mit Antimonnickel $NiS + NiSb_4$.

Nickelborid.

Wird Nickel mit amorphem Bor im elektrischen Ofen erhitzt, so bleiben beim Behandeln der Schmelze mit verdünnter Salpetersäure prismatische Krystalle von der Zusammensetzung NiB zurück, welche magnetische Eigenschaften besitzen und den Quarz an Härte übertreffen.

Kohlenoxydnickel.

Gegen Kohlenstoff verhält sich das Nickel ähnlich wie das Eisen; jedes durch Kohle reduzirte und in Berührung mit Kohle geschmolzene Nickel ist daher kohlenstoffhaltig. Eine sehr merkwürdige Verbindung liefert das Nickel mit dem Kohlenoxyd (vgl. S. 404): das Kohlenoxydnickel oder Nickeltetrakarbonyl NiC_4O_4 ist eine farblose, bereits bei 43° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,38, welche bei — 25° in Nadeln krystallisirt und explosive Eigenschaften besitzt. Ihr Dampf brennt mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Nickel oder Nickeloxyd.

Dem Kohlenoxydnickel wird eine ringförmige Konstitution zugeschrieben (vergl. S. 605); doch kann das Nickel nach seiner Stellung im periodischen System (vergl. Schlufskapitel) auch recht wohl achtwertig sein, so dafs $Ni(CO)_4$ dem ebenfalls sehr flüchtigen OsO_4 (vergl. bei Osmium) analog wäre.

Nickelkarbonat.

Das normale Nickelkarbonat, durch Fällen von Nickelsalzlösungen mit Alkalidikarbonaten darstellbar, ist sehr zersetzlich; die hellgrünen Niederschläge, welche normale Alkalikarbonate in Nickelsalzlösungen erzeugen, sind basische Karbonate von wechselnder Zusammensetzung.

Nickelsilicium.

Das Nickelsilicid $SiNi_2$, analog dem Eisensilicid dargestellt, zeigt ein specifisches Gewicht von 7,2.

Kobalt, Co.

Atomgewicht Co = 59,07. Specifisches Gewicht = 8,5. Vorwiegend zweiwertig, aber auch dreiwertig.

Gediegenes Kobalt findet sich, wenngleich in sehr zurücktretender Menge, im Meteoreisen; sonst findet es sich in der Natur nur vererzt, namentlich an Arsen und Schwefel gebunden. Die wichtigeren Kobalterze sind der Speiskobalt, Kobaltkies und Kobaltglanz. *Vorkommen.*

Durch Reduktion seiner Oxyde im Wasserstoffgasstrome bei hoher Temperatur erhält man Kobaltmetall als schwarzgraues, pyrophorisches Pulver, welches sich an der Luft sogleich entzündet; durch Reduktion seiner Oxyde mit Kohle bei Weifsglühhitze und durch heftiges Glühen von oxalsaurem Kobalt dagegen im kompakten Zustande. *Darstellung.*

Das Kobalt ist stahlgrau, von vollkommenem Metallglanze, sehr politurfähig, hart und spröde; das mit geringen Mengen von Kohle, Mangan und anderen Stoffen verunreinigte Metall hat sehr wenig Dehnbarkeit, während das vollkommen reine zäher zu sein scheint. Es schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Gufseisen und ist ebenso stark magnetisch wie Eisen. An trockener Luft ist es unveränderlich, an feuchter überzieht es sich allmählich mit einer Oxydschicht. Beim Glühen zersetzt es das Wasser; beim heftigen Erhitzen an der Luft oxydirt es sich unter Feuererscheinung. Von Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es unter Wasserstoffgasentwickelung, jedoch langsamer wie Eisen, aufgelöst. Von Salpetersäure wird es leicht aufgelöst. *Eigenschaften.*

Die Kobalterze und ihre Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, waren bereits den Alten bekannt. *Geschichtliches.*

Das Kobaltmetall wurde 1733 von Brandt, jedoch in unreinem Zustande, dargestellt. Methoden zu seiner Reindarstellung und namentlich auch seiner Scheidung von Nickel wurden von Liebig und Wöhler angegeben; aber erst im Jahre 1885 fanden Ilinski und Knorre eine absolut scharfe und zuverlässige Methode zur Erkennung und Abscheidung des Kobalts (vgl. S. 636). Die Kobaltoxyde werden wegen ihrer Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, in der Technik zur Fabrikation blauer Gläser und namentlich zum Färben des Porzellans angewendet. Diese Farben werden auch in sehr hoher Hitze nicht zerstört. *Verwendung.*

Das Kobaltoxydul CoO = 74,95 bildet sich beim Glühen des Metalles im Wasserdampfstrome, beim Glühen des Karbonats oder Hydroxyds unter Luftabschlufs, sowie durch heftiges Glühen des Oxyduloxyds Co_3O_4 im Kohlendioxydstrome. Es bildet ein hell graugrünes, nicht magnetisches, in Wasser unlösliches Pulver, krystallisirt unter Umständen auch in quadratischen Tafeln. An der Luft unveränderlich, durch Kohle und Wasserstoff zu Metall reduzirbar. Das aus den Kobalterzen gewonnene unreine Kobaltoxydul führt den Namen Zaffer; es ist arsen- und nickelhaltig. *Kobaltoxydul.*

Kobaltoxyduloxyd.

Beim Glühen unter Luftzutritt gehen alle Oxyde oder Hydroxyde des Kobalts in das schwarze Kobaltoxyduloxyd $Co_3O_4 = 240,73$ über, welches am bequemsten durch kräftiges Glühen von Kobaltnitrat dargestellt wird; es bildet ein schwarzes Pulver, oder grauschwarze, metallglänzende, mikroskopische Oktaeder. Das Kobaltoxyduloxyd ist unlöslich in Wasser und in Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, auch unlöslich in Königswasser, hart, spröde und nicht magnetisch. Beim sehr gelinden Calciniren von entwässertem und zerriebenem Kobaltnitrat erhält man dagegen Kobaltsesquioxyd (Kobaltoxyd, Kobaltioxyd), $Co_2O_3 = 165,78$, als braunschwarzes Pulver, welches bei höherem Erhitzen Sauerstoff verliert. Eine noch höhere Oxydationsstufe, das Kobaltdioxyd CoO_2, ist in reinem Zustande bisher nicht erhalten worden.

Kobaltsesquioxyd.

Kobaltdioxyd.

Hydroxyde.

Durch Fällen eines Kobaltsalzes mit Alkalilauge erhält man einen gallertigen lavendelblauen Niederschlag: ein basisches Kobaltsalz, das beim Kochen leicht in rosenrotes Hydroxydul übergeht, welches getrocknet ein dunkelrosenrotes Pulver, das Kobalthydroxydul $Co(OH)_2$, bildet. Das Hydroxydul ist in allen Säuren sehr leicht löslich und wird durch Oxydationsmittel (Brom und Natronlauge) in Kobalthydroxyd (Kobaltihydroxyd) $Co(OH)_3$ übergeführt, welches einen braunschwarzen, nach dem Kochen leicht auszuwaschenden Niederschlag bildet, der sich in Schwefelsäure in der Wärme unter Sauerstoffentwickelung, in Salzsäure unter Chlorentwickelung auflöst. Ein dem Kobaltdioxyd entsprechendes Hydroxyd ist die kobaltige Säure H_2CoO_3, deren Magnesiumsalz $MgCoO_3$ beim Zusammenschmelzen von Kobaltoxyd mit Magnesia im elektrischen Ofen in Form granatroter, metallglänzender, harter, in starken Säuren und in Ammoniak löslicher Krystalle vom specifischen Gewicht 5,06 entsteht.

Magnesiumkobaltit.

Kobalt und Stickstoff.

Zur Vereinigung mit freiem Stickstoff hat das Kobalt keine besondere Neigung; sehr leicht aber giebt es mit den Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs charakteristische neue Substanzen. Beim Versetzen von Kobaltsalzen mit überschüssigem Ammoniak entstehen blaue Lösungen, welche beim Stehen an der Luft eigentümliche Farbenveränderungen erleiden. Die Zahl der so entstehenden stickstoffhaltigen Kobaltverbindungen von grüner, roter, gelber Farbe (Praseo-, Purpureo-, Roseo- und Luteokobaltsalze) ist eine außerordentlich große; man faßt sie als Kobaltiakverbindungen zusammen.

Nitrokobalt.

Kobaltmetallpulver absorbirt in der Kälte große Mengen von Stickstoffperoxyd unter Bildung einer Nitroverbindung, welche nach Sabatier und Senderens nach der Formel Co_2NO_2 zusammengesetzt ist (vergl. S. 173).

Wasserstoffkobaltinitrit.

Ein Nitrit des zweiwertigen Kobalts ist nicht darstellbar, da es mit überschüssiger salpetriger Säure unter Oxydation zu dreiwertigem Kobalt zusammentritt und eine der Ferricyanwasserstoffsäure $H_3Fe(CN)_6$ analoge Kobaltinitrowasserstoffsäure $H_3Co(NO_2)_6$ bildet, deren Salze sehr beständig sind. Ihr Natriumsalz $Na_3Co(NO_2)_6$ ist sehr leicht löslich; es dient als Reagens auf Kalium, Rubidium, Cäsium.

30 g krystallisirtes Kobaltnitrat werden in 60 ccm Wasser gelöst, mit 100 ccm einer konzentrirten Natriumnitritlösung (entsprechend 50 g $NaNO_2$) gemischt und 10 ccm Eisessig zugegeben. Nach einigen Sekunden beginnt eine lebhafte Entwickelung von farblosem Stickoxydgas und das Kobalt geht in die dreiwertige Form über, was sich an der Farbenänderung der Lösung beobachten läfst. Da das käufliche Natriumnitrit meist eine Spur Kali enthält, setzt das Reagens beim Stehen über Nacht gewöhnlich ein wenig eines gelben Niederschlages ab, von dem man dann abfiltrirt. Die so erhaltene 15fach normale Lösung kann zum Gebrauch verdünnt werden.

Mit den Elementen der Kaliumgruppe erzeugt die Lösung des Natriumkobaltinitrits äufserst schwer lösliche gelbe Niederschläge, welche aus mikroskopischen vierseitigen Prismen bestehen und einen schärferen Nachweis von Kalium, Rubidium, Cäsium gestatten, als das gewöhnlich angewandte Platinchlorid. Zur Lösung bedarf bei Zimmertemperatur je 1 g der Doppelsalze:

	des Kaliums	des Rubidiums	des Cäsiums	
mit Platinchlorid	89 g	709 g	1 266 g	Wasser
„ Kobaltinitrit	1120 „	19 800 „	20 100 „	„

Kobaltonitrat. **Kobaltonitrat** unterscheidet sich von dem grünen Nickelnitrat (S. 609) nur durch seine rote Farbe und den anscheinend um 1⁰ niedriger liegenden Schmelzpunkt; als Umwandlungstemperatur der beiden Hydrate wird nämlich beim Kobaltnitrat 56⁰ angegeben. Auch scheint die Löslichkeit die des analogen Nickelsalzes um eine Kleinigkeit zu übertreffen, indem 100 g der bei 18⁰ gesättigten Lösung 49,73 Proz. wasserfreies Kobaltnitrat enthalten (Funk). Beim Erhitzen unterscheidet es sich ebenfalls von dem Nickelsalz, welches beim Glühen Nickeloxydul hinterläfst: es bleibt nämlich je nach der Temperatur Kobaltsesquioxyd oder Kobaltoxyduloxyd im Rückstande. Die Lösung des Kobaltnitrats findet in den Laboratorien als Lötrohrreagens Anwendung.

Schwefelkobalt. **Einfach-Schwefelkobalt** CoS erhält man durch Fällung eines Kobaltsalzes mit Schwefelammonium als schwarzen, in Säuren mit Ausnahme der Salpetersäure unlöslichen Niederschlag.

Anderthalb-Schwefelkobalt Co_2S_3 findet sich in der Natur als **Kobaltkies** in metallglänzenden, stahlgrauen, zuweilen gelblich angelaufenen Oktaedern. **Zweifach-Schwefelkobalt** CoS_2 ist ein Bestandteil des **Glanzkobalts**, eines nach der Formel $CoS_2 + CoAs_4$ zusammengesetzten, krystallisirten und zur Smaltebereitung verwendeten Minerals von rötlich-silberweifser Farbe.

Kobaltosulfat. **Kobaltosulfat** $CoSO_4 + 7H_2O$ findet sich natürlich als **Kobaltvitriol** und bildet johannisbeerrote, luftbeständige, schiefe rhombische Prismen von schwach stechendem, metallischem Geschmack; sie verlieren beim Erhitzen ihr Krystallwasser und werden rosenrot, beim Glühen die Säure, aber nur schwierig. 100 g kaltes Wasser lösen 4 g, 100 g Wasser von 70⁰ lösen 65 g des Salzes.

Chlorkobalt. **Wasserfreies Chlorkobalt** $CoCl_2$ ist eine blaue, lockere Masse, die aus der Luft Wasser anzieht und sich dabei rot färbt. Ist

sublimirbar, in Wasser mit rosenroter Farbe löslich und krystallisirt beim Abdampfen der wässerigen Lösung in roten, luftbeständigen Prismen, die 6 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Die Auflösung des Chlorkobalts wird mit konzentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure tief blau. Auch mit der Lösung auf Papier geschriebene Schriftzüge, anfänglich unsichtbar, werden beim jedesmaligen Erwärmen blau, dann aber wieder unsichtbar. Die sogenannte sympathetische Tinte, welche dieses Verhalten zeigt, ist eine verdünnte Auflösung von Chlorkobalt. Chlorkobalt giebt, mit Salmiak und Ammoniak versetzt und dann der Einwirkung der Luft dargeboten, unter Farbenveränderung (vergl. S. 612) eigentümliche Salze, in welchen die Base die Elemente des Ammoniaks mit Kobalt gepaart enthält.

Sympathetische Tinte.

Kobalt und Phosphor.

Phosphorkobalt Co_2P ist, zum Unterschiede von Phosphornickel (S. 610) und von Phosphoreisen (S. 603), in konzentrirter Salpetersäure löslich. Kobaltphosphat $Co_3(PO_4)_2$ wird als hellroter, in Ammoniak und Säuren leicht löslicher Niederschlag durch Fällung eines löslichen Kobaltsalzes mit phosphorsaurem Natrium erhalten und ist ein Bestandteil des Kobaltblaus (Thénard's Blau), welches man durch Vermischen des aus einem löslichen Kobaltsalze durch phosphorsaures Natrium gefällten phosphorsauren Kobalts mit aus einer Alaunlösung durch kohlensaures Natrium gefälltem Aluminiumhydroxyd, Trocknen und Glühen der gemengten Niederschläge erhält. Beim Glühen mit Zinkoxyd liefern die Kobaltsalze Rinmann's Grün.

Thénard's Blau.

Rinmann's Grün.

Kobalt und Arsen.

Verbindungen des Kobalts mit Arsen finden sich im Mineralreiche als Speiskobalt $CoAs_2$ (das gewöhnlichste Kobalterz), ferner als Arsenikkobaltkies und Glanzkobalt. Arsensaures Kobaltoxydul kommt im Mineralreiche als das unter dem Namen Kobaltblüte bekannte Mineral vor. Seine Formel ist $Co_3(AsO_4)_2 + 8\,H_2O$.

Kobaltkarbonat.

Im Verhalten gegen Bor und Kohlenstoff bietet das Kobalt gegenüber dem Eisen und dem Nickel keine wesentlichen Unterschiede; nur verliert das hellrote Kobaltkarbonat $CoCO_3$ nicht so leicht seine Kohlensäure, wie das Nickelkarbonat. Kobaltsilicid $SiCo_2$, analog dem Eisensilicid dargestellt, zeigt das specifische Gewicht 7,1. Kieselsaures Kobaltoxydul ist ein Bestandteil der durch Kobaltoxyde blau gefärbten Gläser. Die sogenannte Smalte ist ein fabrikmäfsig bereitetes blaues Kobaltglas, welches für die Dekoration des Porzellans und der Thonwaren, für die Herstellung blauer Emaillen seit alter Zeit von gröfster Bedeutung ist. Früher wurde die Smalte auch vielfach zum Bläuen des Papiers und der Wäsche angewendet, in dieser Anwendung ist sie aber vom künstlichen Ultramarin verdrängt.

Kieselsaures Kobalt, Smalte.

Mangan, Mn.

Synonyma: Manganèse (franz.); Manganese (engl.); МАНГАНЕЦЪ *(manganez, russ.).*

Atomgewicht Mn = 54,57. Specifisches Gewicht 8,0. Schmelzpunkt gegen 1900°.

Vorkommen.

Im Meteoreisen finden sich geringe Mengen von Manganmetall; ebenso begleitet Mangan das Eisen in seinen Erzen. Als besondere Manganmineralien kommen namentlich die Manganoxyde (Pyrolusit, Braunit, Manganit, Hausmannit) und das Karbonat (Manganspat) in Betracht. Das Mangan ist auch ein Bestandteil vieler Mineralwässer, ferner pflegt es in der Asche von Pflanzen- und Tiersubstanzen vorzukommen, wenn auch nur in verhältnismäfsig geringen Mengen.

Darstellung.

Man erhält das Mangan durch Reduktion seiner Oxyde mit Kohle im heftigsten Gebläsefeuer; auch auf elektrolytischem Wege, aus Manganamalgam oder durch Reduktion von unter Zusatz von Chlorkalium geschmolzenem Manganchlorür mit Magnesium. Viel bequemer ist aber die Darstellung von Mangan im kompakten regulinischen Zustande durch die Anwendung des Goldschmidt'schen Verfahrens (S. 562) geworden: man trägt ein äquivalentes Gemenge von Manganoxyduloxyd mit Aluminiumgriefs löffelweise in einen hessischen Tiegel ein, nachdem man durch eine Zündkirsche die Reaktion eingeleitet hat. Nach dem Erkalten findet man den Manganregulus unter einer Decke krystallisirten Korunds.

Physikalische Eigenschaften.

Manganmetall hat das Aussehen eines hellen Roheisens mit rötlichem Schimmer, ist metallglänzend und sehr politurfähig, von so bedeutender Härte, dafs es Glas und Stahl ritzt, sehr spröde, nicht magnetisch und läuft beim Erhitzen an der Luft mit ähnlichen Farben an, wie der Stahl. Wird das Erhitzen fortgesetzt, so bedeckt es sich mit braunem, pulverförmigem Oxyd. Das Mangan ist noch bedeutend schwerer schmelzbar als Eisen; im elektrischen Flammenbogen und bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich auffallend leicht, wie folgende Versuche von Moissan beweisen:

	Stromstärke (Ampère)	Spannung (Volt)	Versuchsdauer (Minuten)	Angewandt	Verflüchtigt
Cu	350	70	5	103 g	26 g
Au	360	70	6	100 „	5 „
Mn	380	80	10	400 „	fast 400 g.

Chemische Eigenschaften.

Manganmetall zersetzt das Wasser langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei es seinen Glanz verliert und sich mit einer Oxydschicht überzieht. Kochendes Wasser wird noch schneller dadurch zersetzt. Von verdünnten Säuren wird das Mangan rasch angegriffen. Konzentrirte Schwefelsäure aber zeigt bei gewöhnlicher Temperatur geringe Einwirkung. Im Chlorgase verbrennt es zu Manganchlorür.

Manganlegirungen.

Manganamalgam krystallisirt in Nadeln; ein halbfestes Amalgam erhält man durch Einwirkung von Natriumamalgam auf konzentrirte Manganchlorürlösung. Von praktischer Bedeutung sind die in der Stahlindustrie benutzten Manganeisenlegirungen (Spiegeleisen

mit 10 bis 20 Prozent Mangan, Ferromangan mit 20 bis 80 Prozent Mangan) und die Manganbronzen (vergl. bei Kupfer).

Geschichtliches.

Braunstein und ähnliche Manganerze wurden schon im Altertum bei der Glasfabrikation verwandt; die älteren Chemiker zählten sie aber meist zu den Eisenerzen. Erst 1774 wies Scheele nach, dafs der Braunstein ein eigentümliches Metall enthält, und Gahn stellte 1807 das Metall in freiem Zustande her.

Manganoxydul.

Das Manganoxydul $MnO = 70{,}45$ wird durch heftiges Glühen von Manganhydroxyd oder Mangansuperoxyd im Wasserstoffgasstrome in ganzen Krystallen (Pseudomorphosen) von hellgrüner Farbe erhalten.

Pseudomorphosen.

Unter Pseudomorphosen versteht man in der Mineralogie regelmäfsige Gestalten, welche dem Körper, welcher dieselben zeigt, als solchem nicht zukommen, sondern durch Umwandlungen entstehen, infolge deren der Körper durch chemische oder mechanische Einflüsse in einen ganz anderen verwandelt wird, allein die Form des ursprünglichen Körpers beibehält (Umwandlungs- und Verdrängungspseudomorphosen).

Manganoxydul bildet ein hellgrünes, unlösliches Pulver, welches an der Luft sich bald höher oxydirt, namentlich wenn es vorher nicht stark geglüht war; oder smaragdgrüne, diamantglänzende Oktaeder, die an der Luft unveränderlich sind. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es zu braunem Oxyduloxyd und wird in heftiger Hitze durch Kohle, nicht aber durch Wasserstoffgas reduzirt.

Manganoxyduloxyd.

Ein Manganoxyduloxyd $Mn_3O_4 = 227{,}23$, vom specifischen Gewicht 4,8, findet sich als Hausmannit in spitzen, quadratischen Oktaedern des tetragonalen Systems, oder derb von braunschwarzer Farbe. In den Formen des Hausmannits kann es künstlich krystallisirt erhalten werden, durch Glühen von amorphem Manganoxyduloxyd in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas.

Mangansesquioxyd.

Das Mangansesquioxyd Mn_2O_3 krystallisirt als Braunit in Krystallen des tetragonalen Systems (Quadratoktaeder) von braunschwarzer Farbe und unvollkommenem Metallglanze; es ist nur in wenigen Säuren ohne Zersetzung löslich und entwickelt mit Salzsäure Chlor, indem es in Chlorür übergeht.

Mangansuperoxyd, Braunstein.

Das Mangansuperoxyd $MnO_2 = 86{,}23$, vom specifischen Gewicht 5,0, bildet das unter dem Namen Braunstein, Graubraunsteinerz oder Pyrolusit bekannte Mineral, welches von allen Manganerzen in der Natur am häufigsten vorkommt.

Der Braunstein bildet rhombische Krystalle von eisenschwarzer Farbe und mehr oder minder vollkommenem Metallglanze, oder krystallinische Massen. Sein Pulver ist schwarzgrau; er giebt einen grauen Strich, wodurch er sich vom Manganit unterscheidet.

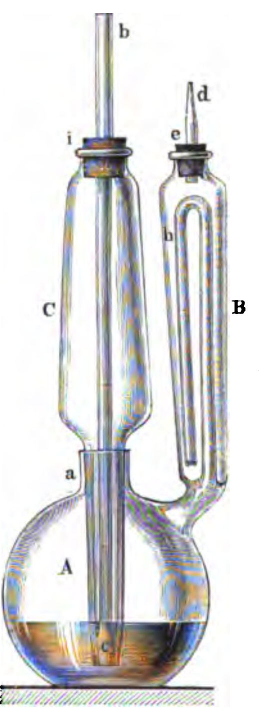
Bei gelindem Glühen giebt Mangansuperoxyd bereits einen Teil seines Sauerstoffs aus, während Mangansesquioxyd im Rückstande bleibt; bei stärkerem Glühen entweicht abermals Sauerstoff und es

bleibt Oxyduloxyd. Im letzteren Falle beträgt die Gewichtsmenge des als Gas auftretenden Sauerstoffs 12 Prozent. Wird der Braunstein in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht, so geht er in Manganoxydul (MnO) über.

Anwendungen des Braunsteins.

Der Braunstein findet seiner oxydirenden Eigenschaften wegen eine vielseitige Anwendung; man benutzt ihn zur Darstellung des Chlors (S. 270) und Chlorkalks, bei der Glasfabrikation und zum Färben von Porzellan und von Glasuren. Der Braunstein wird in der Technik nach seiner oxydirenden Kraft bewertet; zur Braunsteinuntersuchung benutzt man das Princip von Fresenius und Will (S. 402), indem man eine gewogene Menge des Minerals (2 bis 4 g) mit normalem Kaliumoxalat in das Gefäfs *A* des in Figur 274 abgebildeten Apparates mit etwas Wasser einbringt, *B* und *C* halb mit konzentrirter Schwefelsäure füllt und nach dem Wägen des ganzen Apparates durch Lüften des Verschlusses *c* Schwefelsäure nach *A* eintreten läfst. Der Braunstein oxydirt dann sofort die Oxalsäure zu Kohlensäure, die, in *B* getrocknet, entweicht. Aus dem Gewichtsverluste des Apparates ermittelt man den Gehalt des Braunsteins an Mangandioxyd.

Fig. 274.



Wertbestimmung des Braunsteins.

Braunsteinregenerirung.

Bei der technischen Darstellung von Chlor oder Chlorkalk ist es von gröfster Wichtigkeit, aus den ablaufenden Manganlaugen Mangandioxyd zu regeneriren. Dies geschieht in dem von Walter Weldon 1867 erfundenen Apparate, welcher in Figur 275 (S. 618) und Figur 276 (S. 619) dargestellt ist. Der wichtigste Teil dieses Apparates ist das Oxydationsgefäfs *B*, in welchem die in *K* neutralisirte und in den Gefäfsen *A A A* geklärte Manganchlorürlösung mit Kalkmilch durch Dampf erhitzt und durch einen kräftigen, durch *C* eintretenden Luftstrom oxydirt wird. Der erhaltene Weldonschlamm setzt sich in den Cisternen *G G G G* ab; man läfst die Chlorcalciumlauge ablaufen und bringt das rückständige Dioxyd durch die Röhren *N* in die Chlorerzeuger *I I I*. So gelingt es, mit ein und derselben Braunsteinmenge immer wieder neue Salzsäuremengen in Chlor überzuführen; die zwei kleinen Chlorentwickler *J J*, die mit natürlichem Braunstein beschickt werden, dienen dazu, die unvermeidlichen Manganverluste zu decken.

Mangantrioxyd.

Aufser den nicht flüchtigen niederen Oxyden des Mangans existirt noch eine Reihe sehr sauerstoffreicher Oxyde von wesentlich anderem Charakter. Das Mangantrioxyd MnO_3 ist eine dunkelrote, schon bei 50° verdampfende Flüssigkeit; das Manganheptoxyd Mn_2O_7, durch vorsichtige Destillation von Kaliumpermanganat mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure am besten unter vermindertem Druck dargestellt, ist eine grünschwarze, schwer bewegliche Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht noch höher ist als dasjenige der konzentrirten Schwefelsäure. Zwischen 60 und 70° verwandelt sich das Mangan-

Manganheptoxyd, Mangantetroxyd.

heptoxyd unter Atmosphärendruck bereits in einen violetten **Dampf**; es ist explosiv und zersetzt sich unter Feuererscheinung besonders **heftig** beim Zusammentreffen mit brennbaren Substanzen. Auch ein **Mangantetroxyd** MnO_4 von noch gröfserer Flüchtigkeit ist bekannt.

Mangan-hydroxydul.

Das **Manganhydroxydul** $Mn(OH)_2$ fällt durch Zusatz von Alkalilauge (nicht von Ammoniak) zu der luftfreien Lösung eines

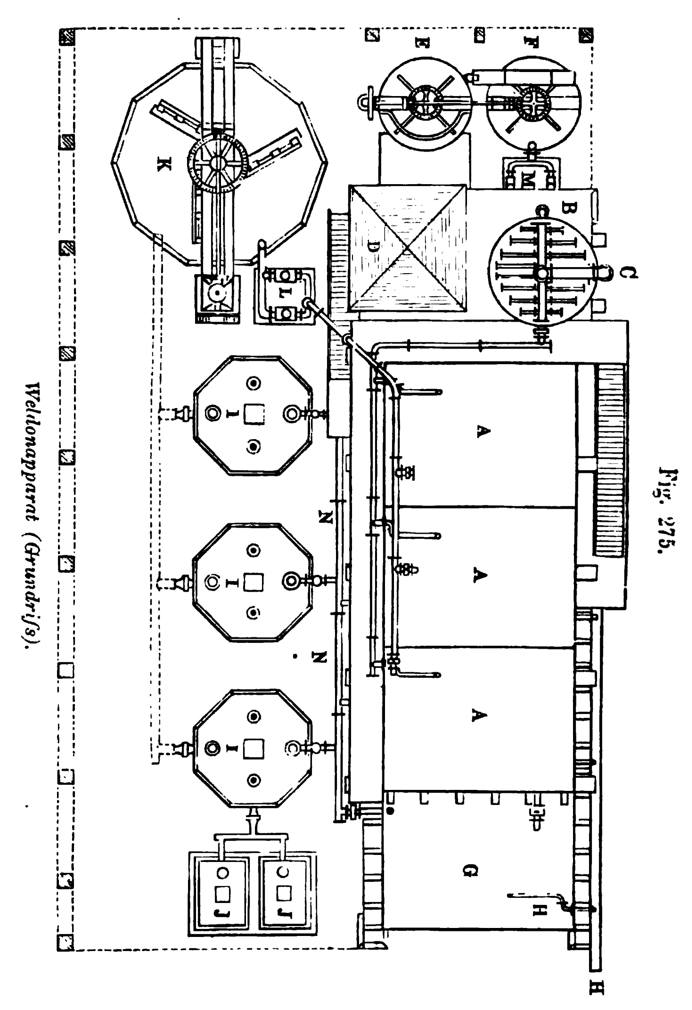


Fig. 275.

Weldonapparat (Grundrifs).

Manganosalzes als ein rein weifser, an der Luft sich rasch braun färbender Niederschlag. Das **Manganhydroxyd** (Manganihydroxyd) $Mn(OH)_3$ spaltet bei seinem Entstehen sofort Wasser ab und geht in das Hydrat $O{=}Mn(OH)$ über, welches beim Verdünnen der grünen Manganisulfatlösung mit viel Wasser als rotbrauner krystallinischer

Mangani-hydroxyd.

Niederschlag erhalten wird. Es besitzt das specifische Gewicht 4,4 und findet sich als **Manganit** in geraden rhombischen Säulen, oder derb, von dunkel braunschwarzer Farbe. Hydrate des Mangandioxyds finden sich in der Natur als Wad oder **Manganschaum** und ent-

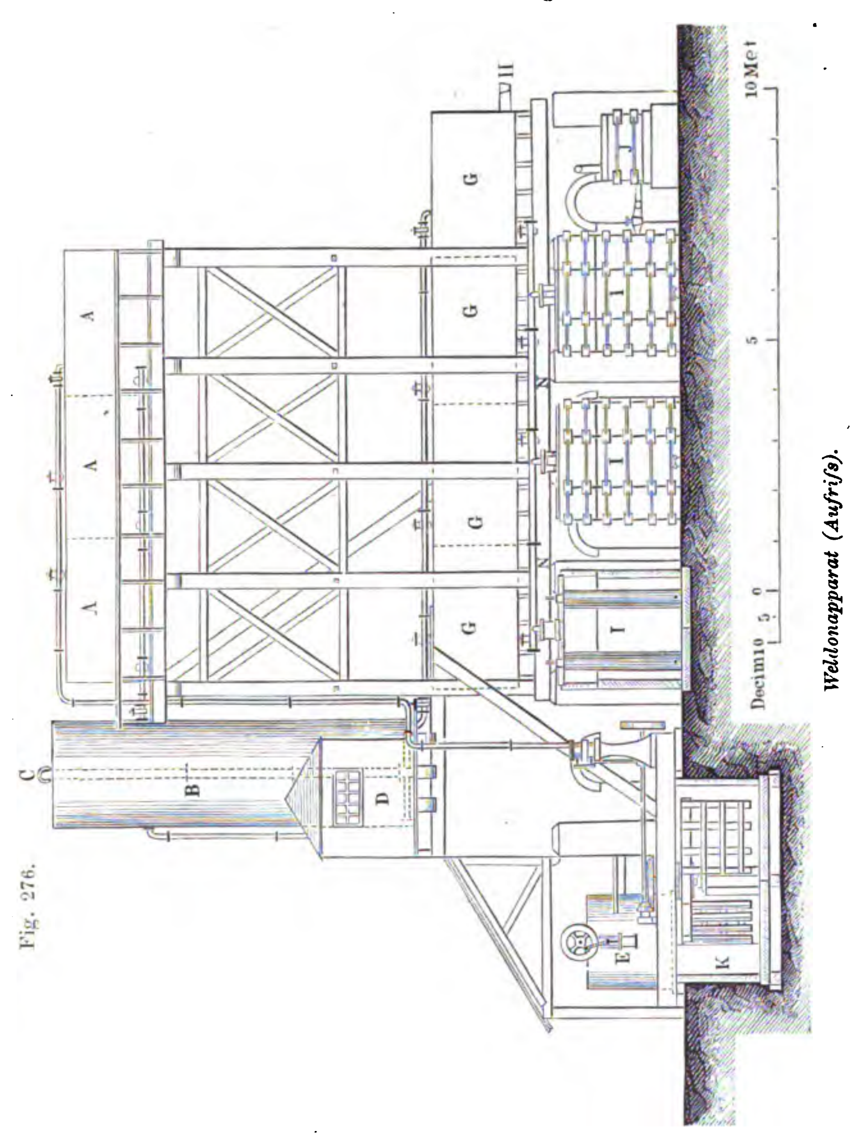


Fig. 276. *Weldonapparat (Aufrifs).*

stehen beim Weldonprozefs (vgl. oben); sie verhalten sich wie schwache Säuren, röten im feuchten Zustande Lackmuspapier, setzen aus Alkali- und Alkalierdkarbonaten Kohlensäure in Freiheit und bilden mit den

genannten Basen salzartige Verbindungen, die man als **Manganite** bezeichnet. Das **Kaliummanganit** $K_2Mn_2O_5$ hinterbleibt beim Glühen von Kaliumpermanganat als braunschwarzes Pulver und begleitet auch zuweilen das **Baryummanganit**, welches natürlich als **Psilomelan** (Hartmanganerz) in eisengrauen, wasserhaltigen Massen vorkommt. Bei den höheren Hydroxyden des Mangans ist die saure Natur noch viel stärker ausgeprägt.

Psilomelan.

Mangansäure.

Das Hydrat des Mangantrioxyds MnO_3, die zweibasische **Mangansäure** H_2MnO_4, ist im freien Zustande ganz unbeständig, bildet aber glühbeständige Salze von grüner Farbe. So erhält man beim Zusammenschmelzen ätzender oder kohlensaurer Alkalien mit manganhaltigen Substanzen bei Luftzutritt immer grün gefärbte Massen, welche Salze der Mangansäure enthalten. Wie die Zusammensetzung der Mangansäure H_2MnO_4 derjenigen der Schwefelsäure H_2SO_4 analog ist, so krystallisiren auch ihre Salze in denselben Formen wie die Sulfate; auch in der Löslichkeit zeigen die Manganate grofse Ähnlichkeit mit den Sulfaten: die Manganate der Erdalkalien sind unlöslich in Wasser. Das **Kaliummanganat** K_2MnO_4 erhält man durch Zusammenschmelzen von Ätzkali mit Braunstein mit oder ohne Zusatz eines Chlorats oder Nitrats als Oxydationsmittel.

Die durch diese Operation entstandene schwarze Masse löst sich in Wasser mit schön grüner Farbe auf. Verdunstet man die Auflösung im luftverdünnten Raume neben konzentrirter Schwefelsäure, so erhält man Kaliummanganat K_2MnO_4 in grünen Krystallen. Läfst man die Auflösung der schwarzen Masse aber an der Luft stehen, so geht ihre Farbe rasch durch Blau, Violett und Purpur in Rot über. Sie enthält dann **übermangansaures Kalium**. Dieses Farbenwechsels halber wurde die durch Zusammenschmelzen von Kaliumhydroxyd mit Braunstein erhaltene schwarze Masse von den älteren Chemikern **mineralisches Chamäleon** genannt. Eine Anwendung des Kaliummanganats haben wir bereits auf Seite 92 kennen gelernt; sie beruht auf der Überführung des Kaliummanganats durch überhitzten Wasserdampf bei 450° in ein Gemenge von Ätzkali und Kaliummanganit und der Regenerirung des Manganats im Luftstrome:

Mineralisches Chamäleon.

$$2\,K_2MnO_4 + 2\,H_2O = 2\,KOH + K_2Mn_2O_5 + O_2\,,$$
$$2\,KOH + K_2Mn_2O_5 + O_2 = 2\,K_2MnO_4 + 2\,H_2O\,.$$

Diese umkehrbare Reaktion benutzte **Tessié du Motay** zur Sauerstoffdarstellung.

Übermangansäure.

Viel beständiger als die zweiwertige Mangansäure H_2MnO_4 ist die einbasische **Übermangansäure** $HMnO_4 = 119{,}1$. Die Übermangansäure $HMnO_4$ ist der Überchlorsäure $HClO_4$ (S. 288) analog, und die übermangansauren Salze oder **Permanganate** sind den Perchloraten isomorph. Eine Lösung der freien Übermangansäure bildet sich beim Eintragen von Manganheptoxyd Mn_2O_7 in Eiswasser; sie besitzt eine intensiv violette Färbung. Das **Kaliumpermanganat** $KMnO_4$ entsteht, wenn man in die grüne Lösung des Kaliummanganats Kohlensäure oder Chlorgas einleitet, bis die Flüssigkeit eine rein

Kaliumpermanganat.

violettrote Färbung angenommen hat. Es krystallisirt in dunkeln, dichroitischen Prismen des rhombischen Systems, welche fast metallischen Glanz besitzen und sich bei 15° in 16 Teilen Wasser zu einer intensiv violettroten Flüssigkeit lösen. Selbst sehr verdünnte Lösungen des Kaliumpermanganats haben einen sehr herben, bitterlichen Geschmack und üben auf alle organischen Substanzen, namentlich auf Geruchs-, Fäulnis- und Ansteckungsstoffe eine sehr energische oxydirende und zerstörende Wirkung aus. Das Permanganat findet daher eine ausgedehnte Anwendung zur äufserlichen Desinfektion und Desodorirung; innerlich gegeben wirkt es giftig. In der Mafsanalyse dient das Kaliumpermanganat zur Oxydimetrie (vergl. S. 310).

Manganonitrat. Manganonitrat $Mn(NO_3)_2 + 6H_2O$ schmilzt schon bei 26° in seinem Krystallwasser.

Mangansulfid. Das Mangansulfid MnS findet sich im Mineralreiche in eisenschwarzen bis dunkel stahlgrauen Würfeln als Manganblende oder Manganglanz, und kann auch künstlich durch Glühen von Manganit in Schwefelkohlenstoffdampf in Pseudomorphosen krystallisirt erhalten werden. Man stellt es gewöhnlich durch Erhitzen seiner Hydrate im Schwefelwasserstoffstrome dar; es läfst sich im elektrischen Ofen schmelzen, ohne dabei durch die Kohlenelektroden reduzirt zu werden, und erstarrt in dunkelgrünen, durchscheinenden Oktaedern oder Würfeln vom specifischen Gewicht 4,06. Es bildet zwei Hydrate von recht verschiedenem Aussehen: ein wasserreiches Hydrat erhält man durch Fällung eines Manganosalzes durch Schwefelammonium in der Kälte in Gestalt eines fleischroten Niederschlages, während ein wasserarmes grünes Mangansulfid in der Hitze bei Gegenwart überschüssigen Schwefelammoniums entsteht. Ein Mangandisulfid MnS_2 findet sich als Hauerit in regulären Oktaedern vom specifischen Gewicht 3,46.

Manganosulfat. Manganosulfat (Manganvitriol) $MnSO_4$ erhält man durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure, zuletzt bis zum schwachen Glühen, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Krystallisation. Je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, erscheint das Salz in verschiedenen Krystallformen mit verschiedenem Wassergehalte. Die dem Kieserit (S. 543) entsprechende Verbindung $MnSO_4 + H_2O$ ist noch bei 280° beständig. Das Salz $MnSO_4 + 4H_2O$ ist dimorph (Schieber) und in heifsem Wasser schwerer löslich, als in mäfsig warmem; das Salz $MnSO_4 + 5H_2O$, isomorph dem Kupfervitriol, krystallisirt zwischen + 15° und + 20°; ein dem Eisenvitriol isomorphes Salz $MnSO_4 + 7H_2O$ ist sehr leicht löslich, scheidet sich nur unter 0° aus und schmilzt bereits bei + 19°.

Manganisulfat. Das grüne, sehr unbeständige Manganisulfat $Mn_2(SO_4)_3$ entsteht bei gelindem Erwärmen von Mangansuperoxyd mit konzentrirter Schwefelsäure. Das Manganisulfat ist ein kräftiges Oxydationsmittel, indem es an oxydable Stoffe (wie z. B. schweflige Säure, salpetrige Säure) Sauerstoff abgiebt und sich dabei entfärbt; es verwandelt sich dabei in Manganosulfat. Sowohl das Manganisulfat, als auch die mit Alkalisulfaten daraus erhältlichen dunkelvioletten Manganalaune sind nur bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure in Lösung beständig und werden durch Wasser zersetzt (vergl. oben bei Manganihydroxyd).

Manganchlorür.

Wasserfreies **Manganchlorür** $MnCl_2$ bildet eine hell rosenrote, krystallinische, schmelzbare Masse, die zerfließlich ist und deren rosenrote Lösung beim Abdampfen blaßrote Krystalle von wasserhaltigem Chlormangan $MnCl_2 + 4H_2O$ absetzt. Beim Glühen verlieren dieselben ihr Krystallwasser und gehen ohne Salzsäureverlust in wasserfreies Chlormangan über. Man erhält das Chlormangan als Nebenprodukt bei der Bereitung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure und befreit es von beigemengten, weniger beständigen Metallchloriden durch Calciniren und Digeriren des löslich gebliebenen Anteils mit etwas aufgeschlämmtem Mangankarbonat. Doppelsalze des im freien Zustande unbeständigen **Mangantrichlorids** $MnCl_3$ hat Neumann dargestellt.

Manganiphosphat.

Das zweiwertige Mangan verhält sich gegen Phosphorsäure ähnlich dem Magnesium. Das dreiwertige Mangan bildet dagegen ein grünlichgraues **Manganiphosphat** $MnPO_4 + H_2O$, welches man am bequemsten erhält, indem man ein Gemisch von Phosphorsäure H_3PO_4, Eisessig und konzentrirter Manganosulfatlösung bei 100° allmählich mit Kaliumpermanganatlösung oxydirt.

Mangancarbid.

Mangancarbid Mn_3C zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung gleicher Volume Wasserstoff und Methan; es steht im Gegensatz zu den beständigen Eisencarbiden (S. 604).

Manganspat.

Manganokarbonat (kohlensaures Manganoxydul) $MnCO_3$ findet sich in der Natur als das unter dem Namen **Manganspat** bekannte Mineral in hexagonalen, durchscheinenden, glasglänzenden, fleischroten bis rötlichweißen Krystallen, oder derb (**Dialogit**); in freier Kohlensäure aufgelöst, in vielen Mineralquellen. Durch Fällung der Lösung eines Manganoxydulsalzes mit kohlensaurem Natrium erhalten, bildet es ein weißes, zartes, an der Luft sich bräunendes Pulver, in Wasser unlöslich, löslich dagegen in kohlensäurehaltigem Wasser. Beim Erhitzen an der Luft geht es in Oxyduloxyd, bei abgehaltener Luft in Manganoxydul über.

Mangansilicid.

Das krystallinische, harte, spröde, stahlgraue **Mangansilicid** Mn_2Si vom specifischen Gewicht 6,6 ist nur im elektrischen Ofen schmelzbar, an der Luft beständig, in warmer Kalilauge oder Flußsäure leicht löslich, im ersteren Falle unter Abscheidung von Manganhydroxydul. **Manganosilikat** (**kieselsaures Manganoxydul**) ist ein Bestandteil mehrerer Mineralien, so namentlich des **Mangankiesels**, **Tephroits**, **Heteroklins** und **Helvins**.

Chrom, Cr.

Atomgewicht = 51,74. Specifisches Gewicht 6,8. Zwei-, drei- und sechswertig.

Vorkommen.

Chrom findet sich in der Natur hauptsächlich als Chromeisenstein.

Gewinnung.

Das Chrom erhält man durch Reduktion von Chromoxyd mit Kohle bei stärkster Weißglut, oder durch Reduktion von Chromchlorid mit Natrium oder Zink ebenfalls in hoher Temperatur. Auch beim Erhitzen des Chromamalgams bei Luftabschluß hinterbleibt metallisches Chrom. Am bequemsten bereitet man es aber durch Entzünden eines

festgestampften Gemisches von Chromoxyd (1510 g) und Aluminiumfeile (540 g) mit Goldschmidt'schen Zündkirschen (aus Aluminiumpulver und Baryumsuperoxyd).

Pulsationen.

Mit Säuren zeigt das Chrom, je nach seiner Darstellungsweise, mehr oder minder deutliche Pulsationen. So nennt man nach Schönbein die Eigenschaft mancher Metalle, sich rhythmisch zu lösen, in den dazwischenliegenden Zeitintervallen aber in passivem Zustande (S. 589) zu verharren.

Eigenschaften.

Durch Kohle bei sehr hoher Temperatur aus seinem Oxyde reduzirt, ist es ein stahlgraues, aufserordentlich strengflüssiges, nur im Knallgasgebläse (S. 124) oder im elektrischen Ofen (S. 432), und zwar schwieriger als Platin schmelzbares Metall, welches eine sehr bedeutende Härte besitzt und Glas schneidet. Auf diese Art reduzirt, wird es von Salzsäure sehr leicht aufgelöst, von Schwefelsäure aber wenig und von Salpetersäure gar nicht angegriffen.

Durch Reduktion des Chromchlorids mittels schmelzenden Zinks gewonnen, ist es ein hellgraues, aus kleinen rhomboedrischen Krystallen bestehendes Pulver, welches, an der Luft erhitzt, gelb und blau wie Stahl anläuft und allmählich sich mit einer grünen Schicht von Chromoxyd bedeckt, in reinem Sauerstoffgase aber unter Funkensprühen beim Erhitzen verbrennt; Salzsäure löst es leicht auf, ebenso Schwefelsäure beim Erwärmen, Salpetersäure aber ist ohne Einwirkung. Aus dem Chromchlorid endlich durch Reduktion mit Natrium dargestellt, bildet es glänzende Krystalle des tesseralen Systems, welche der Einwirkung aller Säuren, selbst der des Königswassers, widerstehen. Das aus dem Amalgam gewonnene Chrom ist im Gegensatze dazu aufserordentlich reaktionsfähig, entzündet sich an der Luft und reagirt leicht mit Stickgas, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Legirungen des Chroms.

Ein weiches, glänzendes Chromamalgam Hg_3Cr, sowie ein härteres Amalgam von der Zusammensetzung $HgCr$ ist durch Elektrolyse auf nassem Wege aus Chromchlorid erhalten worden. Eine krystallisirte Verbindung von Chrom mit Aluminium erhält man durch Glühen von Chromchlorid mit Aluminium, oder durch Einwirkung von Chlorkalium-Chromchlorid auf Aluminium, bei hoher Temperatur. Die Krystalle dieser Legirung sind zinnweifs, sehr schwer schmelzbar und luftbeständig. Ein Ferrochrom mit 60 Prozent läfst sich aus Chromeisenstein leicht im elektrischen Ofen darstellen und von seinem Kohlenstoffgehalte durch Umschmelzen in einem mit Calciumchromit ausgefütterten Kalktiegel befreien. Das Ferrochrom dient in der Stahlfabrikation; auch andere Legirungen des Chroms beginnt man technisch zu verwenden, da Chrom die Metalllegirungen gegen chemische Agentien und gegen hohe Temperaturen widerstandsfähiger macht. Es empfiehlt sich daher zur Herstellung von Geräten und Apparaten.

Chromoxyd.

Ein Chromoxydul CrO ist nicht bekannt, denn das Chromoxyd (Chromsesquioxyd) $Cr_2O_3 = 151,1$ ist von einer ganz hervorragenden Beständigkeit und wird beim Glühen im Wasserstoffstrome ebenso wenig reduzirt wie die Thonerde. Es bildet sich beim Erhitzen von Chromtrioxyd mit oder ohne reduzirende Zusätze als ein dunkel grasgrünes, unschmelzbares Pulver, welches nach dem Glühen in allen Säuren fast unlöslich ist, oder in Form grünschwarzer, glänzender, sehr harter Krystalle vom specifischen Gewicht 5,61, die mit Aluminium- und Eisenoxyd isomorph sind. In Wasser ist es vollkommen unlöslich und erteilt den Glasflüssen eine schöne grüne Farbe. Es macht den färbenden Bestandteil des Smaragds aus und wird auch als grüne Farbe in der Porzellanmalerei gebraucht.

Darstellung des Chromoxyds.

Natriumdichromat (250 g), in einer grofsen Metallschale (10 Liter) in Glycerin (40 ccm vom specifischen Gewicht 1,23) unter Zusatz von wenig Wasser (15 ccm) auf dem Wasserbade gelöst, pflegt sich beim Umrühren von selbst zu entzünden; im anderen Falle entzündet man den braunen Syrup und bedeckt die Schale sofort. Die sehr voluminöse grüne Asche ist nach dem Auslaugen mit Wasser reines Chromoxyd. Krystallisirt wird es erhalten durch Glühen eines Gemisches von dichromsaurem Kalium und Kochsalz. Krystallisirtes Chromoxyd erhält man auch, wenn man über erhitztes dichromsaures Kalium, welches sich in einer Verbrennungsröhre befindet, Wasserstoffgas leitet und nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser auslaugt. Ein magnetisches Chromoxyd Cr_5O_9 entsteht aus Chromylchloriddampf bei 300° und krystallisirt in grünen rhombischen Säulen.

Magnetisches Chromoxyd.

Chromtrioxyd.

Chromtrioxyd $CrO_3 = 99{,}38$ erhält man durch Versetzen einer konzentrirten Kaliumdichromatlösung mit konzentrirter Schwefelsäure. Es wird hierbei saures schwefelsaures Kalium gebildet, welches gelöst bleibt, während das Chromsäureanhydrid sich allmählich in Krystallen ausscheidet. Es bildet karmoisinrote, zuweilen sehr lange Prismen, oder ein schön rotes Krystallpulver, an der Luft sehr zerfliefslich; schmeckt sauer und ätzend, färbt die Haut braun und löst sich in Wasser mit brauner Farbe auf. Auf manche tierische Gewebe wirkt es schrumpfend und erhärtend, so dafs davon sehr dünne Durchschnitte gemacht werden können, es wird deshalb in der Histologie zur Darstellung mikroskopischer Präparate angewendet. Seine hervorragendste Eigenschaft ist ein aufserordentlich starkes Oxydationsvermögen. Beim Erhitzen über seinen bei 190° liegenden Schmelzpunkt verflüchtigt es sich nur zum sehr geringen Teile unzersetzt, die Hauptmenge des Chromtrioxyds zerfällt glatt in Chromoxyd und Sauerstoff. Es wird ferner zu Chromoxyd reduzirt durch die meisten organischen Stoffe, so namentlich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Papier (weshalb es nicht durch Papier filtrirt werden darf), durch Zucker, Weingeist und andere organische Stoffe. Leitet man über trockenes Chromtrioxyd einen Strom von trockenem Ammoniakgas, so wird es lebhaft glühend und verwandelt sich in Chromoxyd:

$$2\,CrO_3 + 2\,NH_3 = Cr_2O_3 + 3\,H_2O + N_2\,.$$

Die Reduktion durch gewisse organische Substanzen ist zuweilen ebenfalls von so heftiger Erhitzung begleitet, dafs letztere sich entzünden (Alkohol, Äther).

Durch Chlorwasserstoffsäure wird es beim Erhitzen in Chromchlorid verwandelt, wobei sich gleichzeitig Chlor entwickelt:

$$2\,CrO_3 + 12\,HCl = 2\,CrCl_3 + 6\,H_2O + 3\,Cl_2.$$

Chromtetroxyd.

Über ein Chromtetroxyd CrO_4 vergl. S. 627.

Chromhydroxydul.

Das Hydroxydul $Cr(OH)_2$ fällt aus einer Lösung von Chromchlorür durch Zusatz von Alkalien als ein gelber Niederschlag heraus, der sich beim Trocknen zu braunem Chromhydroxyduloxyd $H_2Cr_3O_5$ oxydirt.

Chromhydroxyd.

Chromhydroxyd (Chromoxydhydrat) $Cr(OH)_3$ stellt ein bläulichgraugrünes Pulver dar, welches sich in Säuren leicht zu

Chromisalzen auflöst. Es wird durch Fällung eines Chromisalzes mittels Ammoniaks erhalten und verliert leicht 1 Molekül Wasser unter Bildung des Hydroxyds O=Cr–OH, welches als Chromocker in der Natur vorkommt.

Guignet's Grün.

Unter dem Namen Chromgrün kommt ein schön grünes Chromihydroxyd (Guignet's Grün) als Farbstoff in den Handel, welches durch Glühen eines Gemenges von Kaliumdichromat und krystallisirter Borsäure und Auswaschen der Schmelze mit Wasser dargestellt wird. Es scheint nach der Formel $Cr_2O(OH)_4 = Cr_2O_3 + 2H_2O$ zusammengesetzt, enthält aber häufig auch Bor.

Chromite.

Chromhydroxyd besitzt, ganz wie die Thonerde, sowohl basische als auch schwach saure Eigenschaften. Daher löst sich der in den Auflösungen der gewöhnlichen Chromsalze durch kaustisches Kali erhaltene Niederschlag von Chromhydroxyd in überschüssigem Kali wieder auf. In der Lösung ist ein übrigens schon beim Kochen zersetzliches Salz des Chromihydroxydes mit Kalium enthalten, in welchem das erstere dieselbe Rolle spielt, wie die Thonerde in den Aluminaten (S. 566). Derartige Verbindungen des Chromhydroxyds, in welchen dessen Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist, nennt man Chromite. Ein Baryumtetrachromit $BaO + 4Cr_2O_3$ wird in schwarzen, harten, glänzenden, sehr beständigen Krystallen durch Erhitzen von Chromoxyd mit Baryumoxyd im elektrischen Ofen erhalten; im Sauerstoffstrome erhitzt, verbrennt es unter Bildung von Baryumchromat. Das Ferrochromit O=Cr–O–Fe–O–Cr=O bildet als Chromeisenstein das häufigste Chromerz. Der Chromeisenstein, ein vorzugsweise in Norwegen und Nordamerika vorkommendes Mineral, bildet gewöhnlich derbe, fettglänzende Massen von graugrüner, oder auch wohl grauschwarzer Farbe, zuweilen aber reguläre Oktaeder. Er ist das Material für die Darstellung der meisten Chrompräparate, da aus ihm das Natriumdichromat gewonnen wird, welches der Ausgangspunkt für die meisten übrigen Chrompräparate ist.

Chromeisenstein.

Chromsäure.

Die Chromsäure H_2CrO_4, der Schwefelsäure analog zusammengesetzt, ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, sofort in ihr Anhydrid und Wasser zerfällt:

$$H_2CrO_4 = CrO_3 + H_2O.$$

Ihre Salze aber sind leicht darstellbar, sehr gut charakterisirt, beständig und den Sulfaten isomorph. Die Chromsäure unterscheidet sich aber von der Schwefelsäure dadurch, dafs infolge ihrer grofsen Neigung zur Wasserabspaltung saure Salze der Chromsäure überhaupt nicht darstellbar sind, sondern im Momente ihrer Entstehung sofort jene Umwandlung erleiden, welche die Disulfate erst bei hoher Temperatur durchmachen: sie gehen in Salze der Dichromsäure $H_2Cr_2O_7$ über, welche vollkommen der Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$ entspricht.

Kaliumchromat.

Das Kaliumchromat K_2CrO_4 (gelbes chromsaures Kalium) erhält man fabrikmäfsig, indem man fein gepulverten Chromeisenstein mit Pottasche und Salpeter zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugt; im Kleinen, indem man eine Auflösung von dichromsaurem Kalium so lange mit kohlensaurem Kalium versetzt, bis sie eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Es bildet gelbe, glänzende Krystalle von derselben Form wie jene des neutralen schwefelsauren Kaliums, in Wasser mit gelber Farbe leicht löslich. Die Lösung bläut gerötetes Lackmuspapier. Beim Er-

hitzen schmilzt es. Auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu seiner konzentrirten Lösung krystallisirt Kaliumdichromat.

Specifisches Gewicht von Kaliumchromatlösungen.

Proz. K_2CrO_4	Spec. Gew.	Proz. K_2CrO_4	Spec. Gew.	Proz. K_2CrO_4	Spec. Gew.	Proz. K_2CrO_4	Spec. Gew.
5	1,041	15	1,129	25	1,227	35	1,339
10	1,084	20	1,177	30	1,281	40	1,399

Kaliumdichromat.

Das Kaliumdichromat K_2CrO_7 (rotes chromsaures Kalium) bildet dunkel orangerote, grofse Krystalle: rechtwinklig vierseitige Tafeln und Säulen, die sich zu einem gelbroten Pulver verreiben lassen. Es schmilzt leicht, ohne sich zu zersetzen, schmeckt bitterlich metallisch, rötet Lackmus, und löst sich in Wasser mit gelbroter Farbe auf. Aus einer heifs gesättigten Lösung des Salzes fällt Schwefelsäure Chromtrioxyd; mit Schwefelsäure erhitzt, zerfällt es in schwefelsaures Chromkalium (Chromalaun), Wasser und Sauerstoffgas. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Sauerstoffgases. Durch schweflige Säure und durch Schwefelwasserstoff wird es teilweise zu Chromoxyd reduzirt; mit Schwefelsäure und Weingeist vermischt, giebt es Chromalaun.

Specifisches Gewicht von Kaliumdichromatlösungen.

Proz. $K_2Cr_2O_7$	5	10	15
Spec. Gew.	1,037	1,073	1,110

Chromsaures Ammonium.

Ammoniumchromat $(NH_4)_2CrO_4$ bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle; Ammoniumdichromat $(NH_4)_2Cr_2O_7$ granatrote, in Wasser lösliche Krystalle, welche sich beim Erhitzen unter heftigem Erglühen in Chromoxyd verwandeln.

Natriumdichromat.

Das Natriumchromat $Na_2CrO_4 + 10H_2O$ schmilzt im Krystallwasser bereits bei 23°. Das Natriumdichromat $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$ hat neuerdings, seit man auch dieses leicht lösliche Salz technisch zu behandeln gelernt hat, eine viel gröfsere Bedeutung gewonnen als die entsprechenden Kaliumsalze. Chromeisenstein aus der europäischen Türkei oder aus Kleinasien mit 51 Prozent Chromsesquioxyd wird in rotirenden Mactaeröfen mit Generatorfeuerung acht Stunden lang in inniger Mischung mit Calciumoxyd unter Zusatz von wenig Soda bei gutem Luftzutritt geglüht, wobei das Pulver nicht fritten darf. Dann schliefst man das gebildete Calciumchromat mit Sodalösung bei 120° auf, dampft die vom Calciumkarbonat abfiltrirte Lösung bis zum specifischen Gewichte 1,5 ein und versetzt mit Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,7; dabei fällt direkt wasserfreies Natriumsulfat in fester Form. Die Lauge dampft man auf ein specifisches Gewicht von 1,5, schliefslich auf 1,9 ein und läfst sie dann krystallisiren. Das so erhaltene Natriumdichromat $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$ bildet trikline, hyazinthrote, sehr hygroskopische Prismen vom specifischen Gewicht 2,52. Es ist in Wasser aufserordentlich leicht löslich, schmilzt wenig über 100° und verliert dabei sein Wasser; im Handel ist vielfach ein geschmolzenes Salz, welches, da die chemisch nicht vorgebildeten, an das weniger Chromsäure enthaltende Kaliumdichromat gewöhnten Techniker damit noch nicht umgehen können, durch Zusatz von Natriumsulfat auf den Chromsäuregehalt des Kaliumdichromats eingestellt wird.

Specifisches Gewicht von Natriumdichromatlösungen.

Proz. $Na_2Cr_2O_7$	Spec. Gew.	Proz. $Na_2Cr_2O_7$	Spec. Gew.
5	1,035	30	1,208
10	1,071	35	1,245
15	1,105	40	1,280
20	1,141	45	1,313
25	1,171	50	1,343

Chromsaures Baryum.

Baryumchromat $BaCrO_4$ wird durch Fällung von chromsaurem Kalium mit einem löslichen Baryumsalze erhalten, stellt ein hellgelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver dar und kommt als gelbe Farbe (gelber Ultramarin) in den Handel.

Überchromsäure.

Versetzt man eine Wasserstoffsuperoxyd enthaltende Flüssigkeit mit Äther und einigen Tropfen einer Mischung von dichromsaurem Kalium und konzentrirter Schwefelsäure und schüttelt um, so bildet sich Überchromsäure, welche den Äther prachtvoll blau färbt; wir haben diese empfindliche Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd bereits auf S. 142 besprochen. Nach Wiede, der krystallisirte Alkalisalze dieser sehr unbeständigen Säure erhielt, kommt der Überchromsäure die Formel $HCrO_5$ zu; durch Ammoniak wird sie leicht in die Verbindung $CrO_4N_3H_9$ verwandelt, in der man eine Vereinigung von Chromtetroxyd CrO_4 mit 3 Molekülen Ammoniak vermutet.

Chromsulfid.

Das Chrom hat, wie die Thonerde, nur äußerst geringe Neigung zur Vereinigung mit Schwefel; durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf geschmolzenes Chrommetall läßt sich indessen ein krystallisirtes Chromsulfid Cr_2S_3 vom specifischen Gewicht 4,1 in sehr harten, wenig reaktionsfähigen prismatischen Krystallen erhalten. Von dem bisher nicht bekannten Chromosulfat $CrSO_4$ erhielten Péligot und Laurent Doppelsalze mit Kalium- und mit Ammoniumsulfat, welche in der Zusammensetzung dem Schönit (S. 543) entsprechen.

Chromosulfat.

Chromisulfat.

Chromisulfat $Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$ wird durch Auflösen von Chromihydroxyd in Schwefelsäure erhalten und krystallisirt in blauvioletten Oktaedern, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Erwärmt man aber die Lösung, so geht ihre Farbe in Grün über. Beim Verdampfen der Lösung erhält man eine amorphe grüne Masse, die sich in Wasser wieder mit grüner Farbe löst; aber nach längerem Stehen wird die Lösung wieder violett. Durch die Bildung dieser grünen, nicht krystallisirbaren Form des Chromsulfats wird auch die Darstellung der violetten, ziemlich schwer löslichen Chromalaune erschwert, welche man nur aus warmem, nicht aber aus kochendem Wasser umkrystallisiren darf.

Chromchlorür.

Chromchlorür $CrCl_2$ erhält man durch Glühen von Chromchlorid in Wasserstoffgas oder durch Erhitzen von Chrommetall im Chlorwasserstoffstrome. Es bildet weiße, seidenglänzende Nadeln vom specifischen Gewicht 2,75 und ist sehr schwer flüchtig. An trockener Luft beständig, zieht es an feuchter sehr leicht Wasser an; es löst sich in Wasser mit himmelblauer Farbe. Diese Lösung besitzt ein außerordentlich starkes Reduktionsvermögen und nimmt mit großer Begierde unter Grünfärbung Sauerstoff aus der Luft auf. Eine salzsaure Lösung des Chromchlorürs dient daher als Absorptionsmittel für Sauer-

stoffgas; man gewinnt sie durch Lösen des roten Chromoacetats $(CH_3COO)_2Cr$ in konzentrirter Salzsäure. Das wasserhaltige Chromchlorür ist in konzentrirter Salzsäure weniger leicht löslich als in reinem Wasser und ist daher auch gelegentlich in blauen Kryställchen erhalten worden, welche 4 bis 6 Moleküle Wasser enthalten.

Chromchlorid.

Wenn man ein inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle in Chlorgas glüht, so erhält man Chromchlorid $CrCl_3$ in Gestalt pfirsichblütroter glänzender Blätter und Krystallschuppen. Das so erhaltene Chromchlorid ist in Wasser unlöslich, löst sich aber darin auf Zusatz einer Spur Chromchlorür sogleich unter lebhafter Erwärmung zu einer grünen Flüssigkeit auf, die aus sehr konzentrirter Lösung grüne Krystalle von wechselndem Wassergehalt absetzt.

Chromylchlorid.

Zur Darstellung des dem Sulfurylchlorid (Seite 294) entsprechenden Chromylchlorids CrO_2Cl_2 schmilzt man 200 g gelbes Kaliumchromat K_2CrO_4 mit 122 g Kochsalz in einem hessischen Tiegel bei nicht zu hoher Temperatur zusammen, giefst die Schmelze auf ein Eisenblech aus, zerschlägt sie in grobe Stücke und übergiefst sie in einer Retorte mit Rückflufskühler portionsweise mit 200 ccm 100 prozentiger Schwefelsäure (Monohydrat, S. 248). Wenn die anfänglich heftige Reaktion sich mäfsigt, erwärmt man, bis keine braune Tropfen mehr übergehen, rektifizirt das Destillat aus einem Fraktionskölbchen und bewahrt es in einem zugeschmolzenen Glasgefäfse auf.

Das Chromylchlorid bildet eine blutrote, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,96 bei 0° und dem Siedepunkte 117°, die durch Wasser unter Zersetzung rasch gelöst wird und mit leicht entzündlichen Körpern (Schwefel, Phosphor, Alkohol) unter Entflammung detonirt. Ein Flammenexperiment, welches sich mit Chromylchlorid anstellen läfst, haben wir auf Seite 456 kennen gelernt; in der Hitze der Flamme zersetzt sich das Chromylchlorid in Chromoxyd, Sauerstoff und Chlor, welches letztere mit den Flammengasen Salzsäure bildet.

Chlorchromsäure.

Das Analogon der Chlorsulfonsäure (Seite 295) $Cl-SO_2-OH$, die Chlorchromsäure $Cl-CrO_2-OH$ (Chromsäurechlorhydrin) ist zwar in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber in Form ihres Kaliumsalzes. Man erhält dieses chlorchromsaure Kalium $Cl-CrO_2-OK$ durch Kochen einer Auflösung von dichromsaurem Kalium mit starker Salzsäure. Es stellt grofse, dunkel orangerote, zerfliefsliche Prismen dar.

Chromfluorid.

Das Chromfluorid $CrF_3 + 4H_2O$ und seine Doppelsalze haben ein technisches Interesse, weil diese Salze in wässeriger Lösung leicht unter Abscheidung von Chromhydroxyd dissociiren (Beizenfärberei).

Chromphosphid, carbid, -silicid. Chromacetat.

Chromphosphid CrP, Chromcarbid und Chromsilicid $SiCr_2$ gleichen den entsprechenden Eisenverbindungen. Karbonate des Chroms sind wenig beständig, wohl aber das Acetat des zweiwertigen Chroms, $(CH_3COO)_2Cr$, welches für die Darstellung der zur Sauerstoffabsorption dienenden Chromchlorürlösung (siehe oben) von Wichtigkeit ist.

Darstellung des Chromoacetats.

Der beim Entwickeln von Chlorgas (S. 274) aus 100 g Kaliumdichromat mit 500 g rauchender Salzsäure hinterbleibende Rückstand wird auf dem

Gasofen auf ein ganz kleines Volumen eingedampft, das syrupförmige Chromchlorid von dem ausgeschiedenen Chlorkalium in einen Kolben mit 300 g Zinkgranalien abgegossen und mit 400 ccm rauchender Salzsäure nachgespült. Man verschliefst den Kolben, in welchem eine äufserst stürmische Wasserstoffentwickelung vor sich gehen mufs, mit einem spritzflaschenähnlich armirten, doppelt durchbohrten Kautschukstopfen. Sobald die Flüssigkeit eine an Kupfervitriollösungen erinnernde, rein hellblaue Farbe angenommen hat, schliefst man das dem Gase freien Austritt gewährende Glasrohr, so dafs der sich kräftig weiter entwickelnde Wasserstoff die Flüssigkeit durch das zweite, bis zum Boden reichende Rohr aus dem Kolben herausdrückt [1]). Sie läuft zur Filtration durch ein Kugelröhrchen mit Asbest und tritt dann direkt, ohne mit Luft in Berührung zu kommen, in eine Lösung von 500 g krystallisirtem Natriumacetat in 2 Liter Wasser. Der rote Niederschlag wird mehrmals mit Wasser, durch welches Kohlensäure geleitet wurde, unter Dekantiren ausgewaschen und als Paste aufbewahrt.

Chromiacetat.

Ganz andere Eigenschaften als das rote unlösliche Chromacetat hat das in der Färberei verwendete Chromiacetat $(CH_3COO)_3Cr$, welches in Form einer schwarzgrünen Lösung in den Handel kommt, die beim Erhitzen sich unter Abscheidung von Chromhydroxyd zersetzt.

Anwendungen der Chromverbindungen.

Aufser den namentlich für die Stahlfabrikation wichtigen strengflüssigen Chromlegirungen finden eine Reihe von Salzen des dreiwertigen und des sechswertigen Chroms technische Verwendung. Die grofse Oxydationskraft der Chromsäure wird nicht nur im Laboratorium, sondern auch in der organischen Industrie vielfach benutzt, namentlich zur Darstellung von Chinonen (Anthrachinon, Phenanthrenchinon). Das Chromhydroxyd endlich ist in neuerer Zeit das wichtigste Fixirmittel für Beizenfarbstoffe geworden, seit man gefunden hat, dafs die Chromlacke (so nennt man die unlöslichen Chromverbindungen der Beizenfarbstoffe) nicht nur in der Nuance, sondern namentlich auch in den Echtheitseigenschaften die Thonerdelacke meist erheblich übertreffen. Zur Erzeugung des Chromhydroxydniederschlages auf der Textilfaser dienen nicht nur die leicht zersetzlichen Salze des dreiwertigen Chroms (Chromfluorid, Chromiacetat), sondern auch chromsaure Salze, welche unter dem Einflusse reduzirender Stoffe in Chromhydroxyd übergehen. Eine Reihe von schön gefärbten Chromverbindungen sind bereits an und für sich Farbstoffe.

Physiologische Wirkung.

Bei der vielseitigen Verwendung der Chromverbindungen mufs betont werden, dafs die löslichen Chromverbindungen, namentlich die Chromate, sehr giftig sind. Die tödliche Dosis von Chromsäure oder Kaliumchromat liegt zwar erst bei 3 bis 10 g, aber die Erscheinungen der bei andauernder Aufnahme kleiner Chrommengen auftretenden chronischen Vergiftung sind ebenfalls sehr ernste. Es entstehen hartnäckige Geschwüre, die den luetischen ähneln, und namentlich findet häufig Durchbohrung der Nasenscheidewand durch Zerstörung des Knorpels statt (bei Färbern, Arbeitern in Chromfabriken, aber auch bei Schneiderinnen, die mit Chromaten imprägnirte Stoffe verarbeiten). Die therapeutische Verwendung der Chromsäure als Ätzmittel sollte daher nur mit grofser Vorsicht geschehen.

Geschichtliches.

Das Chrom wurde von Vauquelin 1797 in dem bereits 1762 von Lehmann in Sibirien aufgefundenen krystallisirten Rotbleierz (S. 651)

---

[1]) Sollte die Wasserstoffentwickelung dazu nicht mehr kräftig genug sein, so kann man die Chromchlorürlösung durch Kohlendioxydgas hinüberdrücken.

entdeckt. Der Name Chrom stammt vom griechischen χρῶμα (*chroma*, die Farbe), weil die Verbindungen des neuen Grundstoffes sich alle als intensiv und sehr verschiedenartig gefärbt erwiesen.

Molybdän, Mo.

Synonyma: Molybdenum (engl.); Молибденъ *(molibden, russ.)*.

Atomgewicht Mo = 95,26. Specifisches Gewicht 9,01. Drei- bis sechswertig, auch achtwertig.

Vorkommen.

Das Molybdän findet sich in der Natur vorzugsweise an Schwefel gebunden als Molybdänglanz, ein dem äufseren Ansehen nach dem Graphit ähnliches und früher damit verwechseltes Mineral; aufserdem kommt es als Gelbbleierz $PbMoO_4$ vor.

Darstellung.

Man erhält das Metall durch Reduktion des Chlorids im Wasserstoffstrome in hoher Hitze oder im elektrischen Ofen durch Reduktion von Molybdändioxyd mit 10 Prozent Kohle (Moissan). Nach Stavenhagen giebt das für Wolfram empfehlenswerte Reduktionsverfahren mit Aluminium beim Molybdän wegen der Flüchtigkeit des Molybdäntrioxyds weniger günstige Ausbeuten.

Eigenschaften.

Das Molybdän ist ein stark glänzendes, sprödes Metall von weifsem Bruch. Es ist im höchsten Grade strengflüssig, läuft an der Luft allmählich an, fängt aber erst bei 600^0 an sich zu oxydiren und verbrennt im Sauerstoffstrome bei 300 bis 600^0; eine geschmolzene Mischung von chlorsaurem und salpetersaurem Natrium oxydirt es heftig. In Flufssäure und Salpetersäure, sowie in kochender Schwefelsäure löst sich Molybdän auf.

Geschichtliches.

Das Molybdän wurde bereits 1778 von Scheele in der Molybdänsäure als eigentümliches Metall erkannt. Das Metall selbst wurde 1782 von Hjelm isolirt. Klaproth wies 1797 das Molybdän im Gelbbleierze nach und zeigte, dafs es molybdänsaures Bleioxyd sei. Seinen Namen hat das Molybdän von μόλυβδος (*molybdos*, Blei), wie man im Altertume zunächst wirklich bleihaltige, dann auch bleiähnliche, graphitartige Substanzen nannte.

Molybdän verbindet sich mit Sauerstoff zu Molybdänsesquioxyd Mo_2O_3, Molybdänoxyd MoO_2 und Molybdäntrioxyd MoO_3.

Molybdäntrioxyd.

Molybdäntrioxyd (Molybdänsäureanhydrid) MoO_3 stellt ein weifses, krystallinisches, stark glänzendes Pulver dar, welches in der Glühhitze zu einer rotgelben Flüssigkeit schmilzt und sich in offenen Gefäfsen als weifser Rauch verflüchtigt. In Wasser ist es kaum löslich; auch in Säuren löst es sich, einmal geglüht, wenig auf; nicht geglüht, ist es aber in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leicht löslich. So wie es im starren Zustande durch Wasserstoff in hoher Temperatur zu Metall reduzirt wird, so wird es auch in seinen Auflösungen durch reduzirende Agentien leicht in sauerstoffärmere Oxyde übergeführt. Mit Zink und Salzsäure versetzt, färbt es sich blau, indem es sich dabei in molybdänsaures Molybdänoxyd verwandelt; zuletzt fällt schwarzes Molybdänoxydul nieder.

Man stellt Molybdänsäureanhydrid durch Rösten des Molybdänglanzes oder Behandeln desselben mit Salpetersäure und Eindampfen

der Lösung, oder durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammonium dar, wobei Ammoniak entweicht und Molybdäntrioxyd in Gestalt weifser Blättchen zurückbleibt.

Molybdänsäure.

Schmilzt man Molybdäntrioxyd mit den Hydroxyden oder Karbonaten der Alkalien, so bilden sich Salze entweder der normalen Molybdänsäure H_2MoO_4 oder von Polysäuren, die den Polykieselsäuren, -borsäuren etc. entsprechen. Aus den Salzen der normalen Säuren fällt Salzsäure die Molybdänsäure als einen weifsen krystallinischen Niederschlag, der in überschüssiger Salzsäure leicht löslich ist. Setzt man zu dieser Lösung Zink, so färbt sie sich infolge der Bildung sauerstoffärmerer Oxyde blau, dann grün. Lösliche Molybdänsäure erhält man durch Dialyse einer mit Salzsäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Natrium. Diese Lösung ist aber sehr unbeständig und färbt sich schon durch Einwirkung des Lichtes blau.

Lösliche Molybdänsäure.

Molybdänsaure Salze.

Molybdänsaure Salze leiten sich entweder von der normalen Säure ab, oder von Polysäuren: $H_2Mo_2O_7$, $H_2Mo_3O_{10}$, $H_6Mo_7O_{24}$ etc. Sie sind farblos oder gelb, meist krystallisirbar und in Wasser unlöslich. Nur die Alkalisalze lösen sich in Wasser leicht auf.

Molybdänsaures Ammonium.

Molybdänsaures Ammonium ist in verschiedenen Sättigungsverhältnissen dargestellt. Das normale Salz $(NH_4)_2MoO_4$ erhält man durch Auflösen von Molybdänsäure in überschüssigem, konzentrirtem Ammoniak und Fällen der in einem verschliefsbaren Glase enthaltenen Auflösung mit Weingeist. Es stellt rechtwinklige vierseitige Prismen dar.

Phosphormolybdänsäure.

Phosphormolybdänsäure. Setzt man zur Auflösung des molybdänsauren Ammoniums etwas Salpetersäure, so bildet sich ein Niederschlag von Molybdänsäure, der von mehr Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst wird. Bringt man nun eine Phosphorsäure oder ein phosphorsaures Salz enthaltende Lösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und scheidet beim Erwärmen einen schön gelben Niederschlag ab, der das Ammoniumsalz der Phosphormolybdänsäure $PO_4(NH_4)_3 + 12\,Mo_3O + 6\,H_2O$ enthält. Wird dieses Salz in Königswasser gelöst, damit gekocht und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt die freie Phosphormolybdänsäure $H_3PO_4 + 10\,MoO_3 + 12\,H_2O$ in gelben, monoklinen Prismen. Auf der Bildung des phosphormolybdänsauren Ammoniums beruht eine sehr empfindliche Reaktion zum Nachweise der Phosphorsäure und eine Methode zur Trennung dieser Säure. So wie die Phosphorwolframsäure fällt auch die Phosphormolybdänsäure die organischen Basen aus ihren Auflösungen. Man kann sich daher dieses Verhaltens auch zur Trennung der Alkaloide bedienen.

Schwefelverbindungen.

Das Molybdän zeichnet sich in seinen Verbindungen durch einen sehr starken Wechsel der Valenz aus. So bildet es drei verschiedene Schwefelverbindungen: das Molybdändisulfid MoS_2, welches als Molybdänglanz oder Wasserblei in der Natur vorkommt und aus rötlichgrauen, hexagonalen Krystallen vom specifischen Gewicht 4,6 bis 4,9 besteht; ferner das Molybdäntrisulfid MoS_3, welches aus den Salzlösungen durch Schwefelwasserstoff und Hinzugeben von Salzsäure als brauner Niederschlag fällbar ist, und das Molybdäntetrasulfid MoS_4, welches wie Molybdäntrisulfid als Sulfosäureanhydrid fungirt, indem sie mit Alkalisulfiden Sulfosalze bilden.

Halogenverbindungen.

Noch mannigfaltiger ist die Zusammensetzung der Halogenverbindungen, welche durch Einwirkung der Halogene auf Molybdänpulver entstehen; Fluor wirkt schon in der Kälte ein, Chlor und Brom bei Rotglut,

Jod gar nicht; näher bekannt sind von diesen Verbindungen die vier Chlorverbindungen.

Molybdänchlorür Mo_3Cl_6 wird beim Glühen des Trichlorids im Kohlendioxydstrome erhalten, welches dabei in das schwer flüchtige, luftbeständige, blafsgelbe Chlorür und in das flüchtige, in braunen Kryställchen sublimirende Molybdäntetrachlorid $MoCl_4$ gespalten wird. Erwärmt man eine alkalische Lösung des Chlorürs, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, der aber nicht einem Monoxyd, sondern dem Sesquioxyd entspricht und die Zusammensetzung $Mo(OH)_3$ besitzt (Muthmann und Nagel).

Molybdäntrichlorid $MoCl_3$, durch Reduktion des Pentachlorids im Wasserstoffstrome bei 250° als eine dem roten Phosphor ähnliche Masse erhalten, ist luftbeständig und spaltet sich in der Wärme in Dichlorid und Tetrachlorid.

Molybdänpentachlorid $MoCl_5$ wird durch direkte Einwirkung von Chlor auf Molybdänpulver bei anhaltendem Erhitzen erhalten; es ist eine strahlig-krystallinische, schwarze Substanz, welche bei 194° schmilzt und bei 268° siedet; die roten Dämpfe haben die normale Dichte für $MoCl_5$. Weiterhin kennt man zwei Oxychloride: $MoOCl_4$ und $MoCl_2O_2$, grüne, sehr leicht flüchtige Krystalle; in den Oxychloriden tritt die Sechswertigkeit des Molybdäns zu Tage.

Molybdäncarbid Mo_2C wird, ähnlich wie Chrom- und Wolframcarbid, von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen und bildet aufserordentlich harte, metallglänzende Krystalle.

Wolfram, W.

Synonyma: Scheel; Tungstène (franz.); Tungsten (engl.);
Вольфрамъ *(wolfram, russ.).*

Atomgewicht W = 183,00. Specifisches Gewicht 19,13.

Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften.

Das Wolfram findet sich in der Natur nur sparsam und nie gediegen, sondern in der Gestalt von wolframsauren Salzen. Man gewinnt es durch Reduktion von Wolframtrioxyd mittels Aluminium, Kohle oder Wasserstoff in sehr hoher Hitze. Es ist ein schweres, stahlgraues, stark glänzendes, hartes, sprödes, höchst strengflüssiges Metall, welches an der Luft sich nicht verändert, aber als Pulver beim Erhitzen an der Luft zu Wolframsäureanhydrid verbrennt; auch von Salpetersäure wird es zu Wolframsäure oxydirt.

Bei der Darstellung von Wolframmetall mittels Aluminiumgriefs (S. 562) aus Wolframtrioxyd erhöht man, um ein aluminiumfreies Metall zu erhalten, die Reaktionstemperatur dadurch, dafs man ein mit $^1/_8$ seines Volumens flüssiger Luft angerührtes Gemenge der Ingredientien zur Entzündung bringt; man erhält so einen gut durchgeschmolzenen Regulus (Stavenhagen). Bei Unterlassung dieses Kunstgriffes erhält man nur Legirungen von Wolfram mit $2^1/_2$ bis 25 Prozent Aluminium. Ein Zusatz von 2 bis 5 Prozent Wolfram erhöht die Härte des Stahles sehr beträchtlich, ohne seine Zähigkeit zu vermindern.

Legirungen.

Wolframdioxyd. Wolframsäureanhydrid.

Wolframdioxyd WO_2 ist ein braunes Pulver, unlöslich in Säuren mit Ausnahme des Königswassers, und geht beim Erhitzen leicht in Wolframtrioxyd (Wolframsäureanhydrid) WO_3 über. Dieses

stellt ein schön gelbes Pulver dar, welches beim jedesmaligen Erhitzen sich dunkler färbt und in Wasser und Säuren unlöslich ist, dagegen sich in Alkalien zu wolframsauren Salzen auflöst. Aus diesen Lösungen fällen Säuren Wolframsäure $WO(OH)_4$ in Gestalt eines weifsen Niederschlages; beim Trocknen über Schwefelsäure verliert derselbe 1 Molekül Wasser und hat dann die Zusammensetzung $WO_2(OH)_2$. Über 100° erhitzt geht er in eine Diwolframsäure $H_2W_2O_7$ über, die der Pyroschwefelsäure analog ist.

Wolframsäure.

Eine lösliche Wolframsäure erhält man durch Dialyse einer fünfprozentigen Lösung von wolframsaurem Natrium und Salzsäure. Auf dem Dialysator bleibt Wolframsäure gelöst und läfst sich weder durch Wasser, noch durch Säuren zur Ausscheidung bringen. Eingedampft stellt sie eine glasartige Masse dar.

Lösliche Wolframsäure.

Die wolframsauren Salze leiten sich entweder von der normalen Wolframsäure, oder aber von sogenannten Polysäuren: den Polykieselsäuren entsprechend, und aus mehreren Molekülen der normalen Säure, unter Wasseraustritt entstanden (Anhydrosäuren), ab. Von den wolframsauren Salzen findet sich natürlich wolframsaures Calcium als Scheelit, der auch künstlich dargestellt werden kann, und das wolframsaure Eisenoxydul-Manganoxydul als Wolfram. Letzteres Mineral ist das häufigste Wolframerz und kann ebenfalls auf künstlichem Wege in den Krystallformen des natürlichen erhalten werden. Normales wolframsaures Natrium $Na_2WO_4 + 2H_2O$ bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle, und metawolframsaures Natrium $Na_2W_4O_{13} + 10H_2O$, ebenfalls sehr leicht lösliche, oktaedrische Krystalle.

Wolframsaure Salze.

Den beiden Oxyden entsprechen die beiden Sulfide WS_2, Wolframdisulfid und WS_3, Wolframtrisulfid; letzteres ist aus Lösungen des Trioxyds in Alkalisulfiden durch Salzsäure als brauner Niederschlag fällbar, der sich wie ein Sulfosäureanhydrid verhält (vergl. Schwefelmolybdän).

Schwefelwolfram.

Wolframhexachlorid WCl_6 wird durch Glühen von metallischem Wolfram, oder von dem Minerale Wolfram und Kohle im Chlorgasstrome erhalten. Es ist eine dunkelviolette, bei 275° schmelzende und bei 347° siedende Masse, welche sich mit Wasser in Salzsäure und Wolframsäure umsetzt. Im Wasserstoffstrome geglüht, verliert es Chlor und liefert die niederen Chloride WCl_5 und WCl_4, mit Bromwasserstoff bei 300° das Pentabromid WBr_5, mit wässeriger Jodwasserstoffsäure bei 110° das Tetrajodid WJ_4 (Defacqz). Auch Oxychloride WO_2Cl_2 und $WOCl_4$ sind dargestellt.

Wolframchlorid.

Mit Phosphorsäure und auch mit Kieselsäure verbinden sich die wolframsauren Salze, ganz ähnlich wie die molybdänsauren Salze, sehr leicht zu schön krystallisirenden Verbindungen von sehr complexer und unbekannter Konstitution. Das Wolframcarbid W_2C besteht aus deutlichen Krystallen von metallischem Aussehen und wird, wie Molybdäncarbid, von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt.

Wolfram mit Phosphor, Kohlenstoff, Silicium.

Wolframstahl (Specialstahl) wird vielfach zu Messern und Werkzeugen verarbeitet, bei denen es auf aufserordentliche Härte ankommt (Schärfen von Stahlmessern). Das reine Wolfram, welches allein von den Hütten im Harz in genügender Menge geliefert werden könnte, ist wegen seines ungemein hohen specifischen Gewichtes, welches demjenigen des Goldes gleichkommt, als Material für kleinkalibrige Projektile in Aussicht genommen worden. Wolfram ist freilich nicht geschmeidig

Anwendungen

wie das Blei, aber soweit die Geschosse mit einem Stahlmantel umgeben werden, kann ja auch ein sprödes Material als Füllung verwendet werden. Die leicht löslichen Natriumwolframate finden als Flammenschutzmittel bei Ball- und Ballettkleidern Verwendung, indem man sie der Stärke zusetzt, mit der man solche Kleider behandelt. Endlich sind die metallisch glänzenden Wolframbronzen zu erwähnen, welche wegen ihres schönen Ausssehens zum Bronziren benutzt werden; von technischer Bedeutung sind nur die Natriumwolframbronzen, schön krystallisirte, aber komplizirt zusammengesetzte gelbe, rote oder blaue Verbindungen, welche der allgemeinen Formel $Na_x(WO_3)_y$ entsprechen und durch Reduktion der Natriumwolframate auf pyrochemischem Wege (z. B. Glühen im Wasserstoffstrome) erhalten werden.

Geschichtliches. Die Wolframsäure wurde von Scheele 1781 als eine eigentümliche Verbindung erkannt, das Metall selbst aber erst einige Jahre später von den Gebrüdern d'Elhujar isolirt.

Uran, U.

Atomgewicht U = 237,77. Specifisches Gewicht 18,7. Vier-, sechs- und achtwertig.

Vorkommen. Das Uran ist ein ziemlich seltenes Element, welches am häufigsten als Uranin (Pechblende), seltener als Bröggerit, Cleveït, Nivenit, sowie in zahlreichen hydratischen Zersetzungsprodukten der genannten Mineralien vorkommt, auch als Phosphat (Uranit). Zur Darstellung reduzirt man Uranchlorür mit Natrium unter Zusatz von Chlornatrium in einem verschraubbaren Eisencylinder; bequemer Uranoxyd mit Aluminium und wenig flüssiger Luft im offenen Tiegel (vergl. S. 632).

Eigenschaften. Das Uran ist ein sehr schweres, sehr hartes, aber schmiedbares Metall von der Farbe und dem Glanze des Nickels oder Eisens; es läuft an der Luft gelblich an. Im fein verteilten Zustande stellt es ein schwarzes Pulver dar. In der Weifsglut schmilzt es, an der Luft zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit grofsem Glanze zu Oxyd. In seinen chemischen Beziehungen ist das Uran aufserordentlich merkwürdig durch den Umstand, dafs es von allen Elementen dasjenige mit dem höchsten Atomgewicht ist und eine ganz aufserordentlich schwankende Wertigkeit zeigt. Von seinen sehr zahlreichen Verbindungen können wir hier nur wenige anführen.

Uranoxydul. Das Uranoxydul UO_2 ist ein eisengraues oder auch wohl rotbraunes krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft in ein höheres Uranoxyd $U_3O_8 = UO_2 + 2UO_3$ übergeht und sich mit Säuren zu den Uransalzen verbindet. Man erhält sie durch Auflösen des Urans oder des Uranoxyduls in den betreffenden Säuren. Die Uransalze sind grün oder grünweifs gefärbt, ihre Auflösungen sind grün und verwandeln sich an der Luft in Uranylsalze. Alkalien fällen daraus braunes Uranhydroxydul $U(OH)_4$, Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefeluran.

Uranoxyduloxyd U_3O_8 ist die in der Natur noch am häufigsten vorkommende Uranverbindung: sie bildet das unter dem Namen Uranpecherz oder Pechblende bekannte Mineral; derbe, graulich- bis pechschwarze Massen von metallähnlichem Glanze. Die Uranmineralien enthalten aber außer Uran und Sauerstoff sehr häufig noch eine große Zahl anderer, zum Teil sehr seltener Grundstoffe, z. B. Edelerden (Thor) und von gasförmigen Grundstoffen Stickstoff und Helium in unbekannter Bindungsform. Uranoxyduloxyd.

Uranoxyd UO_3, durch Erhitzen des salpetersauren Salzes erhalten, ist ein gelbes Pulver und verwandelt sich in höherer Temperatur unter Austritt von Sauerstoff in Oxyduloxyd. Erwärmt man das Uranoxyd mit Salpetersäure, so geht es in Uransäure $UO_2(OH)_2$, ein ebenfalls gelbes amorphes Pulver, über. Uranoxyd.

Uranoxyd und Uranhydroxyd, in welchen Verbindungen das Uran sechswertig auftritt, haben basischen Charakter gegenüber starken Säuren, sauren gegenüber starken Basen. In den Verbindungen mit Säuren spielt die Atomgruppe UO_2 die Rolle eines zweiwertigen Metalles oder Radikals; sie wird als Uranyl bezeichnet. Fügt man zu den Lösungen der Uranylsalze Kali- oder Natronlauge, so erhält man gelbe Niederschläge von Uranaten. Diese leiten sich nicht von dem normalen Uranylhydroxyde, sondern von einem Anhydrohydroxyde: Uranate.

$$O<\begin{matrix}UO_2(OH)\\UO_2(OH)\end{matrix}$$

ab.

Den Salzen der Überuransäure liegt nach Melikoff und Pissarjewsky ein Urantetroxyd UO_4 zu Grunde. Überuransäure.

Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$ wird durch Auflösen des Oxyduls oder des Oxydes, am besten aber des Uranpecherzes in Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt in großen, grüngelben, in Wasser und Alkohol löslichen Prismen. Uranylnitrat.

Schwefelammonium scheidet aus Uranylsalzen zersetzliches, braunes, stark wasserhaltiges Uranylsulfid UO_2S ab. Uransulfat (schwefelsaures Uranoxydul) $U(SO_4)_2 + 8H_2O$ stellt grüne Krystalle dar. Schwefelsaures Uranyl, Uranylsulfat $UO_2SO_4 + 3H_2O$, durch Zersetzung des salpetersauren Salzes mit Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in citronengelben Nadeln. Uranylsulfid. Uransulfat.

Uranchlorür UCl_4 wird durch Erhitzen von Uran im Chlorgasstrome, von Uranoxydul im Chlorwasserstoffgase, oder endlich durch Glühen eines Gemenges von Uranoxydul oder Oxyd mit Kohle im Chlorgasstrome erhalten. Glänzende, dunkelgrüne, oktaedrische Krystalle, die in der Glühhitze sich verflüchtigen, zerfließlich sind und sich in Wasser unter Erhitzung auflösen. Die Lösung verhält sich wie ein Uranoxydulsalz, wird aber beim Kochen zersetzt. Nach dem Verdampfen der Lösung hinterbleibt Uranhydroxyd. Uranchlorür

Mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, bildet Uran ein Carbid U_2C_3 vom specifischen Gewicht 11,28, dünne, durchscheinende Täfelchen, Urancarbid.

die mit Wasser gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe bilden.

Anwendungen.

Das Urannitrat wird in der analytischen Chemie zur Titrirung der Phosphorsäure benutzt.

Natiumuranat $Na_2U_2O_7$ wird unter dem Namen Urangelb in den Handel gebracht, und wegen seiner Eigenschaft, Glasflüsse gelb mit grünem Reflexe zu färben, in der Glasfabrikation und Glasmalerei angewendet; das Uranoxydul färbt Glasflüsse schwarz und wird daher als schwarze Farbe in der Porzellanmalerei gebraucht. Neuerdings hat die Eigenschaft der Uransalze, im Dunkeln Strahlen auszusenden, welche undurchsichtige Stoffe durchdringen und auf die photographische Platte einwirken, die Aufmerksamkeit der Physiker in hohem Grade in Anspruch genommen.

Uranstrahlen.

Physiologische Wirkung.

Lösliche Uransalze sind giftig und erzeugen, namentlich wenn sie subkutan eingeführt werden, bereits in kleinen Dosen merkwürdigerweise die Erscheinungen der Zuckerkrankheit.

Geschichtliches.

Uranverbindungen stellte zuerst Klaproth 1789 aus Pecherz und Uranglimmer dar; lange Zeit hielt man aber das eisengraue Uranoxydul (Uranyl) für einen Grundstoff. Erst Péligot gelang es, metallisches Uran zu erhalten, zuerst 1841 als grauschwarzes Pulver, dann 1856 in kompaktem Zustande als glänzendes, geschmolzenes Metall.

Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Eisengruppe.

Das Eisen ist durch den eigentümlichen Farbenwechsel seiner durch Natronlauge fällbaren Hydroxyde ausgezeichnet (Eisenoxydulsalze fallen grün, Eisenoxydsalze rostbraun, ein Gemisch von beiden schwarz); sehr kleine Mengen von Eisen werden an der Blaufärbung mit Ferrocyankalium oder an der ätherlöslichen Rotfärbung mit Rhodankalium KCNS erkannt. Eisen wird aus einer mit Königswasser oxydirten Lösung durch überschüssiges Ammoniak, sowie durch viel Natriumacetat nach Art der Thonerde vollständig als Hydroxyd gefällt, während Nickel und Kobalt unter solchen Umständen zweiwertig bleiben und nach Art des Magnesiums bei Gegenwart von Ammoniaksalzen nicht fällbar sind. Auch die Unlöslichkeit des Schwefelkobalts und des Schwefelnickels in verdünnten Mineralsäuren gestattet ihre Scheidung vom Eisen; sie sind dann leicht an der Farbe ihrer Hydroxyde (Nickel apfelgrün, Kobalt rosa) zu erkennen, welche in ätzalkalischer Flüssigkeit mit Bromwasser sich schwärzen, indem beide Metalle dreiwertig werden. Die Scheidung des Kobalts vom Nickel beruht stets darauf, daſs man ein unlösliches Salz des dreiwertigen Kobalts herstellt (das dreiwertige Nickel ist zur Salzbildung nicht fähig). An Stelle des Kaliumnitrits O=N–OK bedient man sich zu diesem Zwecke weit besser eines organischen Derivates der salpetrigen Säure O=N–OH, nämlich des Nitroso-β-naphtols $C_{10}H_6O{=}N{-}OH$; dieses wirkt ganz analog der salpetrigen Säure auf Kobaltsalze zuerst oxydirend ein und verbindet sich dann mit dem so entstandenen dreiwertigen Kobalt zu dem Salze $(C_{10}H_6O{=}N{-}O)_3Co$, einem purpurroten Farblack. Um diesen zu erhalten, versetzt man die schwach mineralsaure Lösung des Kobaltsalzes mit dem gleichen Volumen Eisessig und giebt in der Siedehitze eine Lösung von Nitroso-β-naphtol in 50 prozentiger Essigsäure hinzu; Kobalt fällt als sehr voluminöser Farblack aus, Nickel bleibt in Lösung. Das Mangan wird in der Alkalischmelze leicht an der Grünfärbung erkannt; sein Chlorür ist vor allen dreiwertigen Metallchloriden durch Beständigkeit beim Calciniren ausgezeichnet. Von dem Nickel und Kobalt

unterscheidet es sich charakteristisch durch die helle Farbe und die Säurelöslichkeit seines Sulfürs MnS, aber die Scheidung des Mangans vom Eisen ist eine der schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie. Sie gelingt noch am besten, wenn man die salzsaure, von allen Oxydationsmitteln durch Abdampfen befreite Lösung der Chloride ($MnCl_2$ und $FeCl_2$) siedend unter Luftabschlufs bei Gegenwart von viel Salmiak in warmes konzentrirtes Ammoniak eingiefst und das abgeschiedene Eisenhydroxyd noch ein- oder zweimal derselben Operation unterwirft; dann findet sich alles Mangan in den Filtraten, aus denen es durch Abdampfen zur Trockne gewonnen wird. Eine empfindliche Reaktion auf Mangan ist die Bildung von Übermangansäure $HMnO_4$ beim Kochen der stark salpetersauren Lösung mit Bleisuperoxyd. Während das Mangan aus alkalischen Lösungen durch Oxydationsmittel (Bromwasser) als Superoxyd abgeschieden wird, geht das Chrom unter solchen Bedingungen als gelbes Chromat in Lösung. So trennt man Chrom von Eisen durch Natronlauge und Bromwasser, fällt nach dem Abfiltriren des Eisenhydroxyds aus dem alkalischen Filtrat etwa vorhandene Thonerde durch Salmiak und scheidet das Chrom aus essigsaurer Lösung mit Chlorbaryum ab. Man bestimmt also die Chromsäure gerade so wie die Schwefelsäure in Form ihres Baryumsalzes, und bringt sie auch als solches zur Wägung. Die seltenen Metalle Molybdän und Wolfram sind dadurch ausgezeichnet, dafs ihre Trioxyde in hydratischer Form sich wie Kieselsäure verhalten, d. h. sich aus wässeriger Lösung nur durch Eindampfen zur staubigen Trockne und längeres Erhitzen abscheiden lassen, einmal abgeschieden aber in Wasser ganz unlöslich sind. Von der Kieselsäure unterscheiden sich solche Abscheidungen dieser seltenen Metalloxyde durch die unter dem Einflusse reduzirender Agentien auftretenden Farbenerscheinungen. Für die Abscheidung und Trennung des Urans von den meisten anderen Metallen zieht man aus der Zersetzlichkeit des Uranylsulfids UO_2S Nutzen, welches sich sowohl in Säuren als auch in Ammoniumkarbonat leicht auflöst. Auch die Fluorescenz der Uranylsalze und Urangläser kann zur Erkennung dieses Elementes analytisch von Nutzen sein.

VI. Gruppe.

Zinngruppe.

Zinn, Blei, Wismut, Silber, Kupfer.

Zinn, Sn.

Synonyma: Κασσίτερος (kassiteros, griech.); Stannum (lat.); Diabolus metallorum (alchemistisch); Étain (franz.); Tin, pewter (engl.); Олово *(olowo, russ.).*

Atomgewicht Sn = 118,10. Schmelzpunkt 233°. Specifisches Gewicht 7,29 bei 13°. Zwei- und vierwertig.

Vorkommen.

Das Zinn gehört zu den selteneren, wertvolleren Metallen; in Sibirien, Guayana, Bolivia findet man es zusammen mit Gold in gediegenem Zustande (Körner). Es kommt ferner an Sauerstoff gebunden als Zinnstein, aufserdem mit Schwefel als Zinnkies vor. Die wichtigsten Zinnbergwerke sind in Sachsen, Böhmen, England (Cornwallis) und Ostindien (Malakka- und Banka-Zinn).

Gewinnung.

Die hüttenmännische Gewinnung des Zinns ist ein Reduktionsprozeſs mittels Kohle. Der Zinnstein wird nach vorgängiger mechanischer Behandlung, Röstung und dergleichen mit Kohle und Zuschlägen geschmolzen, und das Zinn durch wiederholtes Umschmelzen gereinigt. Das in Barren käufliche Zinn ist aber keineswegs immer reines Metall; sicherer ist dies bei ganz dünnem Stanniol der Fall, da durch erhebliche Verunreinigungen die Eigenschaften des Zinns so sehr leiden, daſs es sich nicht mehr zu dünner Zinnfolie ausschlagen läſst. Ein absolut chemisch reines, von jeder kleinsten Beimengung freies Zinn scheint aber nach den neuesten Erfahrungen auch keine günstigen metallurgischen Eigenschaften zu haben.

Eigenschaften.

Das Zinn ist ein Metall von silberweiſser, etwas ins Bläuliche ziehender Farbe und von ausgezeichnetem Metallglanze. Es besitzt krystallinische Textur und kann auch in wohl ausgebildeten Krystallen des tetragonalen Systems erhalten werden. Von dieser krystallinischen Textur scheint es herzurühren, daſs es beim Biegen ein knirschendes Geräusch: das Zinngeschrei, vernehmen läſst. Das Zinn ist ein weiches Metall, weicher als Gold, und ist in gewissem Sinne auch sehr dehnbar, man kann es zu dünnen Blättern: der sogenannten Zinnfolie oder Stanniol, ausschlagen. Namentlich bei 100° läſst es sich sehr gut hämmern; nur wird es bei 200° wieder spröde und pulverisirbar. Überhaupt ist es keineswegs besonders duktil; es läſst sich zwar zu Draht ausziehen, allein ein 2 mm dicker Zinndraht reiſst schon bei einer Belastung von 24 kg. Zinn schmilzt bereits bei 233°, beginnt aber erst bei etwa 1500° sich zu verflüchtigen; beim Erkalten erstarrt das geschmolzene Metall stets in Krystallen vom specifischen Gewicht 7,29 bei 13°; elektrolytisch abgeschiedenes Zinn in Krystallen zeigt ein etwas niedrigeres specifisches Gewicht (7,00). Auſser in metallischer Form kann aber das Zinn auch als Metalloid in Form eines glanzlosen, grauen Pulvers vom specifischen Gewicht 5,8 auftreten; das Molekulargewicht dieses grauen Zinns, welches beim Erwärmen wieder in gewöhnliches Zinn übergeht, ist ebenso unbekannt wie dasjenige des Graphits, Siliciums, Germaniums. Rechnet man das über 200° entstehende spröde Zinn als besondere Modifikation, so ist das Zinn also trimorph (Schaum).

Enantiotrope Formen des Zinns.

Die weiſse, metallische Modifikation des Zinns ist oberhalb + 20°, die graue, metalloide unterhalb + 20° die beständigere (Cohen und Van Eijk); die Umwandlung wird durch Gegenwart von Zinnsalzlösung nach beiden Richtungen beschleunigt. Graues Zinn bildet sich aus gepulvertem Zinnmetall unter diesen Umständen bereits bei — 15° ziemlich schnell; bei — 48° ist das Temperaturoptimum für diese Umwandlung. In Gegenden mit starker Winterkälte sind daher die sonst so äuſserst widerstandsfähigen Zinndächer nicht haltbar. Auch Orgelpfeifen und selbst groſse Blöcke von Bankazinn hat man unter solchen Verhältnissen unter starkem Aufblähen zu Pulver zerfallen sehen.

Chemische Eigenschaften.

In seiner Unveränderlichkeit gegenüber atmosphärischen Einflüssen und in seinem ganzen chemischen Verhalten nähert sich das

Zinn den Edelmetallen. Es verändert sich an der Luft und in Berührung mit Wasser nicht; wird es aber an der Luft längere Zeit geschmolzen, so oxydirt es sich an der Oberfläche, indem es sich mit einer grauen Haut (Zinnasche) bedeckt. In der Weifsglut verbrennt es bei Zutritt der Luft mit weifser Flamme. Auch auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers vermag es sich, aber erst in der Rotglut, zu oxydiren. Bei Gegenwart von Säuren zersetzt es das Wasser; es wird daher von verdünnter Schwefelsäure beim Kochen unter Wasserstoffentwickelung allmählich oxydirt. Chlorwasserstoffsäure löst es zu Zinnchlorür; Salpetersäure oxydirt es unter heftiger Einwirkung zu Zinnsäure, ohne letztere aufzulösen; von konzentrirter Schwefelsäure dagegen wird es unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zu Stannosulfat gelöst. Von Alkalien wird es unter Wasserzersetzung aufgelöst.

Geschichtliches.

Im Altertume kannte man ein weifses Metall, welches bei den Juden „Bedîl", griechisch κασσίτερος (*kassiteros*), lateinisch *stannum* und arabisch *kasdir* hiefs, und ein unreines, bleihaltiges Zinn gewesen zu sein scheint. Man hielt aber damals das Blei (*Plumbum nigrum*) und das Zinn (*Plumbum candidum*) nicht genau aus einander; erst Geber kannte das Zinn gut. Die Alchymisten gaben dem Zinn das Zeichen des Jupiters und nannten es wegen seiner Fähigkeit, als Metalloid aufzutreten (spröde Legirungen), auch *Diabolus Metallorum*.

Statistisches.

Die Weltproduktion an Zinn beträgt jährlich etwa 70 000 Tonnen; das meiste Zinn liefern die Inseln Banka und Biliton, dann folgen Australien, Cornwall, Bolivia, Sachsen und Österreich. Der Preis für 100 kg beträgt 285 Mark.

Anwendung.

Das Zinn eignet sich wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse zu Gerätschaften für die feinere chemische Industrie [Zinnretorten, Zinnkühler, Zinnschlangen für die Darstellung absolut reinen Wassers (S. 128), aromatischer Wässer und ätherischer Öle], aber weniger für die Küche, da einige stickstoffhaltige organische Substanzen (Asparagin, Eiweifs) das Zinn in Lösung bringen und dann Vergiftungserscheinungen veranlassen können. Jedoch ist das Zinn in dieser Hinsicht weniger bedenklich als das sehr giftige Blei, und reines Zinn vom sanitären Standpunkte dem ordinären mit Blei legirten weit vorzuziehen. Eine sehr ausgedehnte Anwendung findet das Zinn als Schutzmittel gegen das Rosten des Eisens bei der Herstellung von Weifsblech. Aufserdem findet eine grofse Zahl von Zinnlegirungen technische Verwendung: Glockenmetall (80 Prozent Kupfer, 20 Prozent Zinn), Kanonenmetall (90 Prozent Kupfer, 10 Prozent Zinn), Medaillenbronze (95 Prozent Kupfer, 4 Prozent Zinn, 1 Prozent Zink). Mannheimer Gold ist eine Legirung von Kupfer, Zinn und Zink, ebenso die Statuenbronze. Britanniametall ist gewöhnlich eine Legirung von Kupfer (0 bis 3 Prozent Cu), Zinn (90 bis 92 Prozent Sn) und Antimon (8 bis 9 Prozent Sb). Das Schnelllot der Klempner besteht aus Zinn und Blei. Der Spiegelbelag ist Zinnamalgam, d. h. eine Legirung von Zinn und Quecksilber.

Zinnlegirungen.

Zinnoxydul.

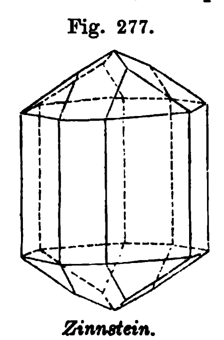
Zinnoxydul $SnO = 133,98$, durch Erwärmen von Zinnmonohydroxyd mit konzentrirter Kalilauge dargestellt, ist ein schwarzes, krystallinisches Pulver, welches bei mäfsigem Erhitzen an der Luft wie Zunder zu Zinnoxyd verbrennt. Dieses Zinnoxyd (Zinndioxyd, Zinnsäureanhydrid) $SnO_2 = 149,91$ kommt in der Natur als Zinnstein

Zinnoxyd.

vor, das wichtigste der Zinnerze, welches fast reines Zinndioxyd darstellt. Dasselbe bildet teils wohl ausgebildete Krystalle des tetragonalen Systems von bräunlicher bis schwarzer Farbe (Figur 277), teils derbe, ebenso gefärbte Massen von körniger Textur.

Das durch Glühen von Zinn an der Luft dargestellte Zinndioxyd ist ein weifses, amorphes Pulver vom specifischen Gewicht 6,71, welches sich beim Glühen im Chlorwasserstoffstrome in kleine, quadratische Krystalle verwandelt, welche dem Rutil isomorph sind. In rhombischen, dem Brookit isomorphen Krystallen erhält man es, wenn die Dämpfe von Zinnchlorid gleichzeitig mit Wasserdampf durch eine glühende Röhre geleitet werden; durch sehr starkes Erhitzen mit Phosphorsalz erhält man endlich eine Krystallform, welche dem Anatas isomorph ist. Zinndioxyd ist also isotrimorph mit Titantrioxyd. Das Zinndioxyd ist unschmelzbar, verwandelt sich aber beim Schmelzen mit den Hydroxyden der Alkalien in lösliche zinnsaure Salze. Glasflüsse macht Zinndioxyd weifs und undurchsichtig (Milchglas und Email).

Fig. 277.



Zinnstein.

Zinnhydroxydul $Sn(OH)_2$ erhält man durch Fällung einer Zinnchlorürlösung mit kohlensaurem Natrium als weifsen Niederschlag, der mit Säuren Zinnoxydulsalze liefert.

Zinnsäure.

Zinnhydroxyd (Zinnsäure) $Sn(OH)_4$ entsteht, wenn metallisches Zinn mit mäfsig konzentrirter Salpetersäure behandelt wird, als weifses, in Salpetersäure vollkommen unlösliches Pulver, welches sich bei 100° und schon im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur unter Austritt von Wasser in Metazinnsäure $SnO(OH)_2$ verwandelt. Von konzentrirter Salzsäure wird die normale Zinnsäure in eine Verbindung verwandelt, welche in Wasser, nicht aber in Salzsäure löslich ist. Eine colloidale Zinnsäure entspricht in Darstellung und Verhalten ganz der löslichen Kieselsäure, gelatinirt aber noch viel leichter als diese. Die Lösungen der zinnsauren Alkalisalze (Stannate) reagiren alkalisch.

Metazinnsäure.

Zinnsaures Kalium.

Zinnsaures Kalium (Kaliumstannat) $K_2SnO_3 + 3H_2O$ wird durch Auflösen von Zinnhydroxyd in Kalilauge, sowie beim Zusammenschmelzen von Zinnoxyd und Ätzkali und Verdampfen der wässerigen Lösung im luftleeren Raume in farblosen, monoklinen oder hexagonalen Krystallen erhalten.

Zinnsaures Natrium.

Zinnsaures Natrium (Natriumstannat, Präparirsalz, Grundirsalz) $Na_2SnO_3 + 3H_2O$ wird im Grofsen durch Schmelzen von Zinn mit Soda und Chilisalpeter dargestellt; beim Verdampfen der Lösung kommt das in heifsem Wasser schwerer als in kaltem lösliche Salz heraus; in der Kälte läfst sich das Salz auch in langen Prismen mit 10 Molekülen Krystallwasser erhalten, welche an der Luft leicht verwittern.

Mit Salpetersäure bilden die Oxyde und Hydroxyde des Zinns keine Verbindungen. Das Zinnsulfür SnS erhält man als schwarzbraunen Niederschlag durch Fällung von Zinnchlorür durch Schwefelwasserstoff; durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel als eine bleigraue, blätterig-krystallinische Masse vom specifischen Gewicht 4,97. Es ist an sich in Schwefelalkalien ebenso unlöslich, wie die meisten anderen Monometallsulfide; Alkalipolysulfide führen es aber in das lösliche Zinnsulfid über.

Zinnsulfür.

Zinnsulfid SnS_2 entsteht als hellgelber Niederschlag durch Fällung einer sauren Zinnchlorid- oder Zinnsäurelösung mittels Schwefelwasserstoff. In glänzenden, goldgelben Krystallblättern erhält man diese Verbindung, indem man durch eine bis zur Rotglut erhitzte Röhre gleichzeitig den Dampf von Zinnchlorid und Schwefelwasserstoffgas streichen läfst. Im Grofsen fabrikmäfsig durch Erhitzen eines Gemenges von Zinn, Schwefel und Salmiak dargestellt, führt es den Namen Musivgold.

Zinnsulfid. Musivgold.

Mit basischen Schwefelmetallen vereinigt sich das Zinnsulfid zu Sulfostannaten. Der Zinnkies, ein meist derb, zuweilen aber auch in tesseralen Krystallen vorkommendes Mineral von stahlgrauer bis messinggelber Farbe, ist ein solches Sulfostannat, nämlich eine Verbindung des Zinnsulfids mit Schwefelkupfer und Schwefeleisen. Natriumsulfostannat Na_2SnS_3 krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser in farblosen Oktaedern.

Sulfostannate.

Schwefelsaures Zinnoxydul $SnSO_4$ entsteht beim Erwärmen von Zinn mit Schwefelsäure. Beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich in kleinen körnigen Krystallen aus.

Stannosulfat.

Durch Entwässern von käuflichem Zinnsalz und Destillation des geschmolzenen Rückstandes aus einer mit Lehm beschlagenen, schwer schmelzbaren Retorte erhält man Zinnchlorür $SnCl_2$ als weifse, krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 250° und dem Siedepunkt 610°, deren Dampfdichte mit der einfachen Formel $SnCl_2$ übereinstimmt. Dasselbe Chlorür bildet sich beim Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoffgase.

Zinnchlorür.

Das Zinnchlorür löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwickelung und bildet verschiedene Hydrate, von denen das Zinnsalz $SnCl_2 + 2\,H_2O$ am leichtesten krystallisirt. Man stellt das Zinnsalz durch Lösen von Zinn in warmer konzentrirter Salzsäure im Grofsen her; es bildet wasserhelle, monokline Säulen oder Tafeln, ist in Wasser sehr leicht (100 g kaltes Wasser lösen 270 g Zinnsalz), auch in Alkohol leicht löslich, und bildet mit anderen Chlormetallen zahlreiche Doppelsalze (siehe umstehende Tabelle).

Da das Zinnchlorür aus der Luft sehr leicht Sauerstoff aufnimmt, so mufs man es in luftfreiem Wasser lösen; auch dann trübt sich die Lösung an der Luft sehr leicht, wird aber durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure beständiger. Sie ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel und entzieht vielen Oxyden ihren Sauerstoff ganz oder zum Teil, so z. B. werden Silber und Quecksilber aus ihren Salzen durch Zinnchlorürlösung reduzirt. Noch stärker

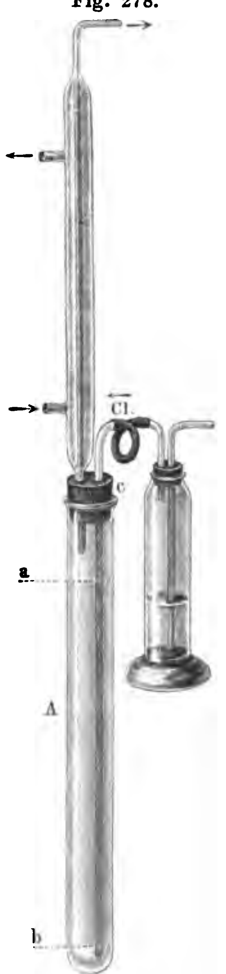
Specifisches Gewicht von Zinnchlorürlösungen.

Prozent $SnCl_2 + 2H_2O$	Specifisches Gewicht	Prozent $SnCl_2 + 2H_2O$	Specifisches Gewicht
10	1,068	50	1,445
20	1,144	60	1,582
30	1,230	70	1,745
40	1,330	75	1,840

Alkalische Zinnchlorürlösung.

wirkt eine **alkalische Zinnchlorürlösung**, welche man durch Eintragen wässeriger Zinnchlorürlösungen in überschüssige Natronlauge erhält; der dabei zunächst entstehende weifse Niederschlag von Zinnhydroxydul löst sich im Überschufs des Fällungsmittels beim Umschütteln sehr leicht auf. Die alkalische Zinnchlorürlösung vermag sogar Bleisalze und Wismutsalze zu metallischem Blei und Wismut zu reduziren (S. 647 und 654).

Fig. 278.



Darstellung von wasserfreiem Zinnchlorid.

Zinnchlorid.

Zinnfolie, in Chlorgas gebracht, entzündet sich von selbst und verbrennt zu **Zinntetrachlorid** (Zinnchlorid) $SnCl_4$. Auch durch Destillation von Zinnfeile mit Quecksilberchlorid wird dieses flüssige Tetrachlorid erhalten:

$$Sn + 2HgCl_2 = SnCl_4 + 2Hg .$$

Zur Darstellung des Zinnchlorids bedient man sich nach Lorenz des in Figur 278 abgebildeten Apparates. Das Rohr *A* von 6 cm Weite und 100 cm Höhe wird bis *a* mit trockenen Zinngranalien gefüllt, eine kleine Menge fertiges Zinnchlorid (bis *b*) zugegeben und nun mit konzentrirter Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas eingeleitet. Wenn alles Zinn in Chlorid umgewandelt ist, rektifizirt man aus einem Fraktionskolben, der etwas Stanniol enthält.

Zinnchlorid ist eine farblose, sehr flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 2,28 Volumgewicht, welche früher nach ihrem Entdecker *Spiritus fumans Libavii* genannt wurde. Das Zinnchlorid siedet bereits bei 114°, also trotz seines höheren Molekulargewichtes ganz erheblich niedriger als das Zinnchlorür und ist leicht löslich in organischen Flüssigkeiten (Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff).

Zinnchlorid bildet eine sehr grofse Zahl von Verbindungen. Bei der Einwirkung von Wasser, welche unter starker Erhitzung und Kontraktion erfolgt, bildet sich eine ganze Reihe von Hydraten; mit Salzsäure erhält man die mit 6 Molekülen Wasser in bei 28° schmelzenden Blättern krystallisirende **Zinnchloridchlorwasserstoffsäure**

H_2SnCl_6, deren Ammoniumsalz $(NH_4)_2SnCl_6$ unter dem Namen Pinksalz im Handel ist. Auch mit Stickstoffsesquioxyd, den Chloriden des Phosphors und des Schwefels, sowie mit Blausäure bildet das Zinntetrachlorid krystallisirte Verbindungen.

Mit Brom und Jod vereinigt sich das Zinn zu Verbindungen, die den Chlorverbindungen dieses Metalles analog sind; mit Fluor zu Zinnfluorid SnF_4, welches ähnlich dem Fluorsilicium Zinnfluormetalle liefert, welche den Kieselfluormetallen proportional zusammengesetzt, damit isomorph und von gleichem Krystallwassergehalte sind.

Zinnfluor-strontium.

Zinnfluorstrontium $SrSnF_6 + 2H_2O$ krystallisirt in denselben Formen wie Kieselfluorstrontium $SrSiF_6 + 2H_2O$.

Man erhält die Zinnfluormetalle durch Behandlung der zinnsauren Salze mit Fluorwasserstoffsäure.

Anwendungen der Zinnverbindungen.

Die bedeutendste technische Verwendung findet das Zinnsalz $SnCl_2 + 2H_2O$ zu Reduktionszwecken, namentlich in der Farbendruckerei zum Ätzen, d. h. zur Erzeugung farbloser Muster auf farbigem Grunde durch Aufdruck eines den Farbstoff zerstörenden Reduktionsmittels. Aber auch in der organischen Präparatenkunde spielt das Zinnchlorür namentlich zur Reduktion von Nitroverbindungen und von Azoverbindungen eine wichtige Rolle. Die löslichen Verbindungen des vierwertigen Zinns (Zinnchlorid, Pinksalz, Präparir- oder Grundirsalz) dienen ebenfalls in der Färberei, aber zu einem ganz anderen Zwecke, nämlich zur Erzeugung eines Zinnhydroxydniederschlages, auf welchem sich dann die Beizenfarbstoffe (z. B. Alizarin) in Form schön gefärbter unlöslicher Zinnlacke fixiren. Das Musivgold findet Verwendung zum Bronziren.

Blei, Pb.

Synonyma: Plumbum (lat.); Plomb (franz.); Lead (engl.); Свинецъ *(swinez, russ.).*

Atomgewicht Pb = 205,36. Schmelzpunkt 326°. Specifisches Gewicht 11,4. Zwei- und vierwertig.

Vorkommen.

Das Blei ist ein sehr häufig vorkommendes Element, aber nur ausnahmsweise findet es sich hier und da, z. B. als Begleiter des Goldes, im gediegenen Zustande. Zur technischen Gewinnung des Bleies geht man meist vom Bleiglanz PbS aus, der in verschiedener Weise verarbeitet werden kann. Die hüttenmännischen Prozesse beruhen vornehmlich auf folgenden Reaktionen.

Bleigewinnung.

1. Schwefelblei mit metallischem Eisen liefert metallisches Blei neben Schwefeleisen:

$$PbS + Fe = Pb + FeS\,.$$

2. Schwefelblei geht beim Erhitzen unter Luftzutritt (Rösten) in Bleioxyd (und Bleisulfat) über:

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2\,.$$

3. Bleioxyd (Bleiglätte) läfst sich sehr leicht durch Kohle, aber auch durch Zusammenschmelzen mit Bleiglanz in metallisches Blei verwandeln:

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2\,.$$

Der letztere Prozefs ist ganz besonders interessant, weil er ein Beispiel für den verhältnismäfsig seltenen Vorgang darbietet, dafs sich durch Einwirkung zweier Verbindungen auf einander ein chemischer Grundstoff im freien Zustande bildet.

Das Rohblei (Werkblei) ist sehr unrein. Arsen, Antimon, Zinn scheiden sich beim oxydirenden Schmelzen des Rohbleies rasch als Bleiarseniat, -antimoniat, -stannat ab. Der Bleiglanz ist aber auch nicht selten gold- und silberhaltig. Ist dies der Fall, so gehen diese Metalle in das reduzirte Blei über. Solches Blei wird zur Gold- und Silbergewinnung benutzt, indem man es auf eigens konstruirten Herden: sogenannten Treibherden, unter beständigem Luftzutritt schmilzt, wobei sich das Blei oxydirt und als Bleiglätte abfliefst, während Gold und Silber unoxydirt zurückbleiben. Die so erhaltene Bleiglätte: Bleioxyd, wird mit Kohle reduzirt und so auch auf diese Weise wieder Blei, sogenanntes Frischblei, erhalten. Sinkt der Gehalt des Rohbleies (Werkblei) an Edelmetallen unter einen bestimmten Prozentsatz (etwa 0,1 Prozent), so ist der Treibprozefs nicht mehr lohnend; man reichert dann erst das Blei nach anderen Methoden an. Der interessante Prozefs von Pattinson beruhte auf dem Principe, dafs aus verdünnten Lösungen beim langsamen Abkühlen unter den Schmelzpunkt des Lösungsmittels Krystalle des reinen Lösungsmittels erhalten werden können; man erhielt geschmolzenes Werkblei lange Zeit auf seinem Schmelzpunkt und schöpfte dabei mit siebartigen eisernen Löffeln die sich ausscheidenden Bleikrystalle heraus; man erhielt durch mehrmalige Wiederholung dieses Krystallisationsprozesses ein höher schmelzendes reines Blei (Weichblei), während sich in den Mutterlaugen die wertvollen Verunreinigungen (Antimon, Wismut, Silber, Gold) anreicherten. Dieses Pattinsoniren ist aber wieder aufgegeben worden, weil der von Karsten 1842 entdeckte, durch Parkes 1850 eingeführte Zinkprozefs sich vorteilhafter erweist. Dieser beruht auf der Thatsache, dafs sich Blei und Zink beim Zusammenschmelzen nicht legiren (das Blei nimmt nur 1,6 Prozent Zink, das Zink 1,2 Prozent Blei auf). Durch Ausziehen mit Zink gelingt es daher, die wertvollen Verunreinigungen dem geschmolzenen Blei zu entziehen; durch Einblasen von überhitztem Wasserdampf wird dann das in dem Blei gelöste Zink als Oxyd entfernt.

Treibprozefs.

Pattinsonprozefs.

Parkesprozefs.

Reindarstellung.

Im Kleinen erhält man reines Blei durch Reduktion von Bleikarbonat mit Cyankalium.

Zur Darstellung ganz reinen Bleies schmilzt man in einem unglasirten Porzellantiegel 20 g reines Cyankalium und trägt in kleinen Portionen allmählich 50 g getrocknetes kohlensaures Blei in die geschmolzene Masse ein; unter stürmischer Gasentwickelung und Bildung von Kaliumcyanat sammelt sich das Blei am Boden des Tiegels an; nach beendeter Reaktion wird der ganze Tiegelinhalt auf eine Eisenplatte oder in einen Tiegel von Eisen ausgegossen. Die Ausbeute beträgt 34 g. Waren die angewandten Reagentien rein, so zeigt das Blei eine konvexe Oberfläche, wie Quecksilber; dies ist aber nicht der Fall, wenn ihm noch Oxyd oder Schwefelmetall beigemengt ist.

Physikalische Eigenschaften.

Das Blei ist ein auf frischen Schnittflächen bläulichweifses Metall von vollkommenem Metallglanze, an der Luft aber sehr bald blaugrau anlaufend, so weich, dafs man es leicht mit dem Messer schneiden kann, auf Papier einen grauen Strich gebend und sehr dehnbar. Das Blei läfst sich zu sehr dünnen Blättern ausschlagen oder auswalzen; es läfst sich auch zu Draht ausziehen, allein seine Duktilität und

Festigkeit ist nicht proportional seiner Geschmeidigkeit; man kann aus Blei keine sehr feinen Drähte ziehen; ein 2 mm dicker Bleidraht reifst schon bei einer Belastung von 9 kg. Es schmilzt nach Riemsdijk schon bei 335° und verdampft erst in der Weifsglühhitze. Es kann in Oktaedern krystallisirt erhalten werden.

Chemische Eigenschaften.

Das Blei läuft an der Luft, indem es sich mit einer Oxydschicht überzieht, blaugrau an. Bei Luftzutritt geschmolzen, oxydirt es sich rasch und verwandelt sich in Bleiglätte.

Verhalten zu Luft und Wasser.

Das Wasser zersetzt es weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren; allein es oxydirt sich an feuchter Luft und im Wasser bei Zutritt von kohlensäurehaltiger Luft zu Bleikarbonat, welches als Dikarbonat in Lösung gehen kann. Ein Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, darf daher nicht durch Bleiröhren geleitet werden, ebenso wenig kohlensäurehaltige Getränke. Das gewöhnliche Trinkwasser enthält, wenn es kalkhaltigem Boden entstammt, keine freie Kohlensäure, sondern nur das auf Blei wirkungslose Calciumdikarbonat (S. 536), und kann daher ohne Bedenken durch Bleiröhren den Verbrauchsstellen zugeführt werden. Aber bleihaltige Syphonköpfe geben mitunter zu Vergiftungen Veranlassung.

Verhalten gegen Säuren.

Von Salpetersäure wird das Blei unter Entwickelung roter Dämpfe sehr rasch zu salpetersaurem Blei aufgelöst; in Schwefelsäure ist es unlöslich, wird aber durch dieselbe in der Wärme in schwefelsaures Blei verwandelt; auch in Chlorwasserstoffsäure wird es nur schwierig zu Chlorblei gelöst. Organische Säuren bewirken die Oxydation des Bleies und lösen die Oxyde zum Teil auf; daher rührt der Bleigehalt von Speisen und anderen Substanzen, die in Bleigefäfsen, in Bleilegirungen oder in Gefäfsen mit schlechten Bleiglasuren aufbewahrt werden.

Auch in fetten und ätherischen Ölen ist das Blei ganz erheblich löslich, verharztes Terpentinöl nimmt z. B. in 14 Tagen gegen 2 Prozent Blei auf. Daher ist es wichtig, dafs Weifsblech für Konservebüchsen mit bleifreiem Zinn hergestellt wird.

Verwendung. Legirungen.

Ein erheblicher Teil des gewonnenen Bleies wird zu Bleiverbindungen (Bleiweifs, Bleiacetat, Mennige, Bleisuperoxyd, Bleichromat) weiter verarbeitet; die Hauptmasse findet aber als Metall oder in Form von Legirungen Verwendung. Das Weichblei dient namentlich für Wasserleitungsröhren. Im Gegensatz zu dem reinen Blei sind antimonhaltige Bleisorten viel weniger weich (Hartblei); das Letternmetall, welches beim Buchdruck ganz besonders stark mechanisch beansprucht wird, ist eine Legirung von 60 Prozent Blei mit 25 Prozent Antimon und 15 Prozent Zinn; auch die zum Löten dienenden Legirungen (Lot, Schnelllot) bestehen meist aus Blei und Zinn. Flintenschrot ist ein Blei mit einem Gehalt von 0,2 bis 0,3 Prozent Arsen. Legirungen von 2 kg Cadmium, 1 kg Blei und 4 kg Zinn sind sehr leicht schmelzbar.

Physiologische Wirkung.

Das Blei wird auch aus unlöslichen Verbindungen von dem Organismus leicht resorbirt und ist bei seiner vielfachen technischen und häuslichen Verwendung das schlimmste aller Industriegifte; etwa

12 Prozent aller Vergiftungen überhaupt sind Bleivergiftungen. Giebt schon das Blei selbst als Gebrauchsmetall häufig zu solchen Veranlassung, so zeigen seine löslichen Salze, denen ein süfslicher Geschmack eigen ist, die schädlichen Wirkungen in erhöhtem Maſse. Die tödliche Dosis liegt auch hier sehr hoch, da die Wirkungen der Bleisalze langsam eintreten und erst sehr allmählich zum Tode führen (*Poudres de succession*). Die chronische Bleivergiftung tritt in der Form der Bleikolik auf (bei Bleilötern, Wasserrohrarbeitern, Anstreichern, Schriftsetzern und vielen anderen). Die besten Gegenmittel sind Opium und Jodalkalien.

Statistisches.

Die Weltproduktion an Blei betrug 1891	480 000	Tonnen
Davon lieferten die Vereinigten Staaten	186 400	"
" " Spanien	163 800	"
" " Deutschland	98 200	"

Durch die vermehrte Produktion in Amerika und Australien stieg die Gesamtzahl bis 1898 auf 777 000 t. Der Preis des Bleies unterlag in den letzten Jahren erheblichen Schwankungen und betrug im September 1900 etwa 37 Mark für 100 kg. Eine nicht unerhebliche Verwendung des Bleies, nämlich die für Bleikammern (S. 246), dürfte infolge der Umwälzungen auf dem Gebiete der Schwefelsäuredarstellung (S. 252) künftig in Wegfall kommen. Dagegen entwickelt sich von Jahr zu Jahr mächtiger die Industrie der Bleisammler (S. 652); dem Bedarf für elektrische Zwecke überhaupt (auch Bleikabel) ist es zuzuschreiben, daſs der Bleikonsum Deutschlands sich in den letzten 10 Jahren verdoppelt hat. Die erste Bleikammer für Schwefelsäuredarstellung beschrieb Lampadius in seinem Grundriſs der technischen Chemie vom Jahre 1815; die Bleilötung mit Wasserstoff (S. 112 und 123) wurde in Deutschland zuerst in Oker 1859 eingeführt.

Bleisuboxyd.

Das Anlaufen des Bleies an der Luft scheint durch die Bildung von Bleisuboxyd $Pb_2O = 426,60$ bedingt zu sein. Man erhält dieses Suboxyd als sammetschwarzes, beim Erwärmen an der Luft leicht zu Bleioxyd verglimmendes Pulver durch Erhitzen von Bleioxalat auf 300° unter Luftabschluſs. Reines Bleioxyd $PbO = 221,24$ erhält man durch gelindes Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Bleies. Wegen seiner mannigfachen Anwendungen wird es fabrikmäſsig bereitet und namentlich unter dem Namen Bleiglätte (Lithargyrum) und Massicot in den Handel gebracht. Erstere ist geschmolzenes, bei dem Frischprozeſs erhaltenes Bleioxyd, welches gewöhnlich mit Kieselerde, Kupferoxyd und anderen Stoffen verunreinigt ist; letzteres aber ist gelbes Bleioxyd, welches durch gelindes Schmelzen von Blei an der Luft, oder durch Erhitzen des salpetersauren oder kohlensauren Salzes gewonnen wird. Reines Bleioxyd kommt in zwei Modifikationen vor und stellt ein bald citronen-, bald rötlichgelbes Pulver dar, welches sich bei jedesmaligem Erhitzen braunrot färbt, in der Rotglühhitze schmilzt, beim Erkalten krystallinisch erstarrt und sich in der Weiſsglühhitze, jedoch nicht so leicht wie Blei, verflüchtigt. In Wasser ist es unlöslich; in Salpetersäure und Essigsäure löst es sich dagegen leicht.

Bleioxyd. Bleiglätte und Massicot.

Bleisuperoxyd. Bleisuperoxyd PbO_2 = 237,12 findet sich als Schwerbleierz in rhomboedrischen Krystallen oder derb von eisenschwarzer Farbe. In kompakten, braunschwarzen Massen gewinnt man es, indem man durch eine Auflösung von salpetersaurem Blei den elektrischen Strom leitet, wobei es sich an der Anode abscheidet. Es wird auch gebildet, wenn man mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser durch eine Batterie von zwei Elementen elektrolysirt und eine Bleiplatte als Anode benutzt (vgl. S. 652). Durch Einleiten von Chlorgas in eine alkalische Bleihydroxydlösung, durch Zersetzen von bleisaurem Kalk Ca_2PbO_4 mit verdünnter Salpetersäure oder durch Behandeln von Mennige mit Salpetersäure erhält man das Bleisuperoxyd als schweres, dunkelbraunes Pulver, welches meist in Pastenform in den Handel kommt. Bleisuperoxyd ist ein sehr energisches Oxydationsmittel (vgl. S. 242); in Salpetersäure ist es ganz unlöslich, geht aber beim Zutropfen von Nitritlösung sehr leicht als Bleinitrat in Lösung:

$$PbO_2 + HNO_2 + HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O.$$

Beim gelinden Erhitzen geht das Bleisuperoxyd in gelbes Bleioxyd über. Schwefel, mit trockenem Bleisuperoxyd zusammengerieben, entzündet sich und beim Überleiten von trockenem Schwefeldioxydgas über gelinde erwärmtes feinpulveriges Bleisuperoxyd bildet sich unter Erglühen weifses Bleisulfat. Noch energischer wirkt Schwefelwasserstoffgas auf Bleisuperoxyd ein; selbst feuchtes Superoxyd kommt dadurch sofort ins Glühen und kann daher als Zündmasse für Explosionskörper benutzt werden (Vanino und Hauser).

Bleioxydhydrat. Bleihydroxyd, Bleioxydhydrat $Pb(OH)_2$ erhält man als weifsen flockigen Niederschlag durch Fällen eines Bleisalzes mit Ammoniak oder Natronlauge. Es verliert beim Glühen Wasser und geht in reines Bleioxyd über. Bleihydroxyd ist etwas in Wasser und ziemlich leicht in überschüssigem Kali und Natron, auch in Kalkhydrat löslich. Es ist eine Base und liefert mit Säuren Bleisalze; aber auch mit Alkalien verbindet es sich und verhält sich in diesen Verbindungen ähnlich wie die Thonerde in den Aluminaten, d. h. elektronegativ. Aus solchen alkalischen Lösungen wird das Blei durch alkalische Zinnchlorürlösung (S. 642) in metallischem Zustande ausgefällt.

Plumbite. Die salzartigen Verbindungen, die durch Ersatz des Wasserstoffs im Bleihydroxyd durch Metalle entstehen, nennt man Plumbite. Das Calciumplumbit, also eine Verbindung des Bleioxyds mit Calciumoxyd, findet sich als Plumbocalcit. Plumbocalcit. Man erhält es künstlich in kleinen, nadelförmigen Krystallen durch Verdunstung der Auflösung des Bleioxyds in Kalkwasser. Der Bleioxydkalk schmeckt ätzend, ist in Wasser ziemlich schwer auflöslich und seine Auflösung färbt Wolle, Nägel und Haare schwarz, indem der in diesen tierischen Geweben enthaltene Schwefel mit dem Blei sich zu schwarzem Schwefelblei verbindet.

Bleisäure. Das Bleidioxyd PbO_2 entspricht in der Zusammensetzung dem Siliciumdioxyd und Zinndioxyd; seine in freiem Zustande wenig beständigen Hydroxyde, die Orthobleisäure $Pb(OH)_4$ und die Metableisäure $PbO(OH)_2$ haben daher ausgesprochen saure Eigenschaften und bilden glühbeständige Salze mit Alkalien und Erdalkalien, die in

der Zusammensetzung den Ortho- und Metasilikaten analog sind. Durch Erhitzen von Bleiglätte mit Calciumkarbonat unter Luftzutritt stellt man technisch das Calciumorthoplumbat oder den bleisauren Kalk Ca_2PbO_4 dar, der ein gelblichrotes Pulver bildet, welches durch verdünnte Säuren sofort unter Abscheidung von Bleisuperoxyd zerlegt wird. Setzt man dem Bleioxyd beim Erhitzen unter Luftzutritt keine andere Base zu, so bildet sich das Bleimetaplumbat $PbPbO_3$ und das Bleiorthoplumbat Pb_2PbO_4 von der empirischen Zusammensetzung eines Bleisesquioxyds Pb_2O_3 und eines Bleitetroxyds Pb_3O_4. Namentlich das letztere, das Bleiorthoplumbat $Pb_3O_4 = 679{,}60$, läfst sich leicht rein erhalten und kommt als Mennige in den Handel. Die Reinmennige ist ein scharlachrotes, krystallinisches Pulver, und kann aus geschmolzenem Salpeter in doppelbrechenden Prismen krystallisirt erhalten werden.

Bleisaurer Kalk.

Mennige.

Bleinitrid.

Stickstoffblei PbN_6 fällt bei Zusatz von Bleiacetat zu einer Lösung von Stickstoffnatrium NaN_3 (S. 506) als schweres weifses Krystallpulver. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in centimeterlangen Nadeln. Das Salz kann zur Darstellung freier Stickwasserstoffsäure dienen (S. 191), mufs aber mit grofser Vorsicht behandelt werden, da es schon beim gelinden Erhitzen mit furchtbarer Gewalt explodirt (Curtius und Rissom).

Bleinitrat.

Das Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$ bildet grofse, milchweifse, oktaedrische Krystalle, löst sich in Wasser leicht mit saurer Reaktion, ist aber in Salpetersäure unlöslich. In der Hitze wird es in Sauerstoff, Stickstoffdioxyd und Bleioxyd zerlegt (vgl. S. 172). Man erhält es durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure.

Schwefelblei.

Schwefelblei PbS stellt das am häufigsten vorkommende Bleierz: den Bleiglanz dar, der entweder derbe metallglänzende Massen, oder sehr schöne, wohl ausgebildete Krystalle des tesseralen Systems von bleigrauer Farbe bildet. Künstlich erhält man Einfach-Schwefelblei in einer dem Bleiglanze sehr ähnlichen Modifikation durch Zusammenschmelzen von Blei mit Schwefel, oder durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff als braunschwarzes Pulver.

Das Schwefelblei schmilzt in der Rotglut, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist in noch stärkerer Hitze etwas flüchtig. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich grofsenteils in Bleioxyd und schwefelsaures Blei; es kann sich dabei aber auch metallisches Blei bilden, da unzersetztes Schwefelblei durch das gebildete Bleioxyd, oder auch wohl durch das schwefelsaure Blei in metallisches Blei und Schwefeldioxyd umgesetzt wird. Man benutzt diese Umsetzungen im Bleihüttenbetriebe (vgl. oben). Durch konzentrirte Salpetersäure wird es zu schwefelsaurem Blei oxydirt, durch Salzsäure in Chlorblei und Schwefelwasserstoff umgesetzt.

Schwefelblei bildet sich stets, wenn Bleisalze in schwefelwasserstoffhaltiger Luft stehen, sie werden dadurch oberflächlich geschwärzt. Aus diesem Grunde sind Bleisalze ein empfindliches Reagens auf Schwefelwasserstoff (S. 261).

Selenblei PbSe findet sich als Mineral, welches Selenblei oder auch wohl Kobaltbleierz genannt wird, in bleigrauen, dem körnigen Bleiglanze sehr ähnlichen Massen und nur selten deutlich erkennbaren Krystallen des tesseralen Systems. Es enthält zuweilen etwas Kobalt beigemengt und kommt namentlich bei Klausthal im Harze vor. In kalter Salpetersäure ist das Mineral unter Abscheidung von rotem Selen und Bildung von salpetersaurem Blei löslich.

Selenblei.

Bleisulfat $PbSO_4$ findet sich im Mineralreiche als Bleivitriol, in Rektanguläroktaedern des rhombischen Systems krystallisirt. In Gestalt eines schweren, weifsen, pulverförmigen Niederschlages erhält man es durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelsäure oder löslichen schwefelsauren Salzen. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, namentlich bei Überschuſs des Fällungsmittels. Ammoniak löst bei Zugabe von Weinsäure das Bleisulfat leicht. Von verdünnten Mineralsäuren wird es kaum, aber von konzentrirter Schwefelsäure in merklicher Menge gelöst. Daher enthält die in Bleikesseln konzentrirte Schwefelsäure Bleisulfat, welches daraus durch Wasser zum Teil ausgefällt werden kann.

Bleisulfat.

In der Hitze wird es nicht zersetzt; es schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit Kohle geglüht, wird es zu metallischem Blei reduzirt, unter gleichzeitiger Entwickelung von Schwefeldioxyd. Doch werden bei dieser Einwirkung je nach der Dauer derselben und je nach der Menge der zugesetzten Kohle auch Schwefelblei und Bleioxyd gebildet. Auch auf nassem Wege kann das schwefelsaure Blei reduzirt werden, und zwar durch Zink in einer Chlornatriumlösung:

$$PbSO_4 + 2NaCl + Zn = Na_2SO_4 + ZnCl_2 + Pb.$$

Das Bleidichlorid (Chlorblei) $PbCl_2$ scheidet sich beim Versetzen einer Bleisalzlösung mit Salzsäure oder mit Kochsalzlösung als weifser krystallinischer Niederschlag aus und findet sich in der Natur als Cotunnit, ein am Krater des Vesuvs vorkommendes Mineral. Das künstlich dargestellte bildet kleine, weifse, glänzende, sechsseitige Nadeln und Blättchen, die bei 510° schmelzen (Graetz) und beim Erkalten zu einer weifsen, hornartigen Masse erstarren (Hornblei). Der Siedepunkt des Chlorbleies liegt gegen 900°. Es löst sich bei Zimmertemperatur in 110 Teilen Wasser, leichter in heifsem. Durch Zusatz von wenig konzentrirter Salzsäure wird es aus seiner wässerigen Lösung ausgefällt; aber in ganz starker Salzsäure ist es wieder ziemlich leicht löslich (in 30 Teilen rauchender Salzsäure). Dies deutet auf die Bildung einer Plumbochlorwasserstoffsäure H_2PbCl_4 hin, deren Rubidiumsalz Rb_2PbCl_4 sich beim Schmelzen von Rubidiumbleichlorid Rb_2PbCl_6 (siehe unten) unter Chlorentwickelung als strahlig weifse Krystallmasse bildet, aus welcher man durch Auskochen mit Wasser und Fällen des in Lösung gegangenen Bleies mit Schwefelwasserstoff leicht reines Chlorrubidium darstellen kann. Basische Bleichloride sind der bei Churchhill in Somersetshire vorkommende Mandipit und das durch Glühen von Mennige mit Salmiak erhaltene Kasseler Gelb.

Bleidichlorid.

Plumbochlorwasserstoffsäure.

Bleitetrachlorid.

Trägt man Bleitetrachloridchlorammonium $(NH_4)_2PbCl_6$ in konzentrirte Schwefelsäure ein, so scheidet sich Bleitetrachlorid $PbCl_4$ als ein äufserst schweres, selbst in konzentrirter Schwefelsäure sofort untersinkendes Öl ab. Bleitetrachlorid hat das specifische Gewicht 3,18, erstarrt bei —15° und ist leicht flüchtig, aber unter gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillirbar, da es bei 105° unter Explosion zerfällt. Mit viel Wasser zersetzt sich das Bleitetrachlorid unter Abscheidung von Bleisuperoxyd:

$$PbCl_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4HCl;$$

in konzentrirter Salzsäure löst es sich dagegen leicht mit gelber Farbe unter Bildung der Plumbichlorwasserstoffsäure H_2PbCl_6.

Plumbichlorwasserstoffsäure.

Eine Lösung dieser Säure erhält man leicht, indem man 50 g gewöhnliches Chlorblei in 900 ccm rauchender Salzsäure suspendirt und Chlorgas bis zur Lösung einleitet. Die Salze dieser Säure sind in Krystallform und Zusammensetzung analog denen der Platinchlorwasserstoffsäure; besonders charakteristisch ist das sehr schwer lösliche Rubidiumsalz Rb_2PbCl_6 und das bereits oben als Ausgangsmaterial für Bleitetrachlorid erwähnte Ammoniumsalz $(NH_4)_2PbCl_6$. Diese Salze fallen direkt als gelbe feinkrystallinische Pulver beim Zusammengeben von Plumbichlorwasserstoffsäure mit Chlorrubidium oder Chlorammonium in wässeriger Lösung; Ammoniak spaltet sie unter Abscheidung von braunem Bleioxyd. Da das entsprechende Kaliumsalz sehr unbeständig ist, so eignet sich die Fällung mit Plumbichlorwasserstoffsäure zur Reindarstellung von Rubidiumsalzen.

Jodblei.

Jodblei PbJ_2 erhält man durch Fällung eines löslichen Bleisalzes mit Jodkalium. Es stellt ein schön gelbes, schweres Pulver dar, welches beim Erwärmen unter Entwickelung von Jod schmilzt und in starker Glühhitze sich verflüchtigt. In kaltem Wasser ist es kaum löslich, löst sich aber in kochendem auf und fällt beim Erkalten der Lösung in prachtvollen goldgelben und goldglänzenden Krystallblättchen heraus.

Phosphorsaures Blei.

Orthophosphorsaures Blei $Pb_3(PO_4)_2$ erhält man durch Fällung von essigsaurem Blei mit Natriumphosphat in Gestalt eines weifsen, in Wasser unlöslichen Niederschlages. Auf Kohle erhitzt, verwandelt sich das Salz in pyrophosphorsaures Blei $Pb_2P_2O_7$, welches beim Erkalten der Probe krystallinisch erstarrt. Auch Doppelsalze von der Konstitution des Apatits (S. 532) bildet das Blei. Der Pyromorphit $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ist ein Chlorapatit, in dem das Calcium durch zweiwertiges Blei ersetzt ist; Mimetesit $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ und Vanadinit $Pb_5(VO_4)_3Cl$ sind die entsprechenden Arseniate und Vanadate. Alle drei Mineralien sind dem Apatit isomorph.

Bleikarbonat. Weifsbleierz.

Bleikarbonat $PbCO_3$ findet sich im Mineralreiche krystallisirt als Weifsbleierz. Dasselbe bildet meist weifse, durchscheinende, wohlausgebildete Krystalle des rhombischen Systems, die doppelte Strahlenbrechung und starken Glanz zeigen; es kommt meist mit Bleiglanz vor. Durch Fällung eines Bleisalzes mit kohlensaurem Ammonium erhalten, stellt es ein schweres, weifses, in Wasser unlösliches Pulver dar.

Kohlensaures Kalium oder Natrium fällen aus Bleilösungen basische Karbonate, deren Zusammensetzung je nach der Temperatur und der Konzentration der Lösungen eine wechselnde ist. Ein derartiges basisches Salz ist das Bleiweifs. Bleiweifs.

Ein organisches Bleisalz, welches im Grofsen durch Auflösen von gemahlener Bleiglätte in verdünnter Essigsäure dargestellt wird, ist der in monoklinen Krystallen von widerlich süfsem Geschmacke krystallisirende Bleizucker (Bleiacetat) $(CH_3COO)_2Pb + 3H_2O$. Bleizucker.

Bleisilikate. Kieselsäure und Bleioxyd schmelzen sehr leicht und in verschiedenen Verhältnissen zu schweren Gläsern zusammen. Wegen dieses Umstandes löst Bleioxyd in der Glühhitze die Masse der Thontiegel und Thongefäfse auf. Das kieselsaure Blei ist der Hauptbestandteil der Glasur der gewöhnlichen Töpferwaren. Es ist wichtig, dafs diese Bleiglasur an Speisen und Flüssigkeiten kein Blei abgiebt, oder nur höchst geringe und als schädlich weniger in Betracht kommende Spuren davon, wenn die Geschirre gut gebrannt sind. Sind sie aber schlecht gebrannt, so werden Flüssigkeiten und Speisen darin bleihaltig, und dadurch für die Gesundheit der Geniefsenden nachteilig. Kieselsaures Blei.

Bleichromat $PbCrO_4$ ist als Rotbleierz eines der seltensten Bleierze und stellt als solches entweder sehr schön gelbrote Krystalle des klinorhombischen Systems (Sibirien) oder derbe körnige Massen dar. Chromsaures Blei. Rotbleierz.

Künstlich durch Fällung von essigsaurem Blei mit Dichromat dargestellt, ist es ein schön gelbes, schweres, in Wasser unlösliches Pulver, welches als gelbe Malerfarbe unter dem Namen Chromgelb oder Königsgelb bekannt ist. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung und erstarrt nach dem Erkalten zu einer braunroten strahligen Masse, welche sich zu einem braunroten Pulver zerreiben läfst. Geschmolzenes chromsaures Blei findet zur Analyse organischer Körper (zur Elementaranalyse) Anwendung. Auch ein basisch-chromsaures Blei (Chromrot, Chromzinnober), $CrO_4Pb + PbO$, findet als Malerfarbe Anwendung. Chromrot.

Molybdänsaures Blei findet sich in der Natur als Gelbbleierz, $PbMoO_4$, in schön gelben tetragonalen Krystallen, oder bräunlichgelben, derben Massen. Molybdänsaures Blei. Gelbbleierz.

Bleioxyd dient zur Darstellung der Bleigläser (Krystallglas, Flintglas, Strafs, vgl. S. 536), sowie leider auch allgemein zum Glasiren der Töpferwaren. Seine Salze mit organischen Säuren dienen in der Medizin (Bleiessig, Bleipflaster), auch spielt das Bleioxyd eine wichtige Rolle bei der Darstellung von schnell trocknendem Firnis aus Leinöl. Ganz verwerflich ist die immer noch gelegentlich vorkommende Verwendung des Bleioxyds als Haarfärbemittel. Eine andere Gruppe von Bleiverbindungen (Mennige, Chromgelb, Chromrot, Bleiweifs) dient zu Anstrichfarben; das Bleiweifs wird freilich für diese Zwecke mehr und mehr durch Permanentweifs (S. 522), Zinkweifs (S. 547) und namentlich durch Lithopone (S. 548) verdrängt, da seine Giftigkeit und noch mehr das Vergilben an der Luft (Bildung von Schwefelblei) lästig fällt. Bleisuperoxyd und Calciumplumbat finden in der Teerfarbenindustrie eine immer steigende Verwendung als Oxydationsmittel für Leukobasen, Anwendung der Bleipräparate.

sowie in trockenem Zustande in der Zündwarentechnik für brisante Mischungen.

Theorie der Bleisammler (Accumulatoren).

Umkehrbare galvanische Zellen.

In allen galvanischen Zellen, welche arbeiten, d. h. elektrischen Strom liefern, findet ein chemischer Umsatz statt, der die Quelle der auftretenden elektrischen Energie ist. Nach einer bestimmten Arbeitszeit erschöpfen sich daher solche Zellen und liefern keinen Strom mehr. In neuerer Zeit haben nun die umkehrbaren galvanischen Zellen eine besondere Bedeutung erlangt; es sind das Zellen, welche, nachdem sie erschöpft sind, wieder mit Elektricität geladen werden können. Man schickt einen Strom in umgekehrter Richtung und unter etwas gröfserem Drucke (höherer Spannung) in die Zelle hinein, als der von der Zelle gelieferte Strom besafs; dadurch wird in der Zelle chemische Arbeit geleistet und der chemische Umsatz wieder rückgängig gemacht. Nach dem Laden befindet sich daher die Zelle wieder in ihrem ursprünglichen Zustande und kann aufs neue Strom liefern. Die praktische Bedeutung solcher umkehrbaren Zellen besteht also darin, dafs man in ihnen elektrische Energie aufspeichern und jeder Zeit nach Bedarf entnehmen kann; sie bedeuten für die elektrischen Betriebe das, was für die Leuchtgasindustrie der Gasbehälter ist, in dem man eine gewisse Quantität Leuchtgas unter konstantem Drucke vorrätig hält. Umkehrbare galvanische Zellen, welche beim Aufbewahren und beim Gebrauche haltbar sind, keinen zu grofsen Elektricitätsverlust verursachen und daher den praktischen Bedürfnissen entsprechen, nennt man Sammler (Accumulatoren) oder, da in ihnen immer das Blei eine besondere Rolle spielt, Bleisammler. Bleisammler werden nach sehr verschiedenartigen Methoden hergestellt, die aber alle auf folgendes Princip hinauskommen. In ein mit reiner verdünnter Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,15 bis 1,20 gefülltes Gefäfs tauchen zwei Elektroden, von denen die eine aus porösem Bleimetall, die andere aus porösem Bleisuperoxyd besteht. Ein so beschaffenes Sekundärelement ist arbeitsfähig: während es Strom liefert, verwandelt sich sowohl das poröse Blei als auch das poröse Bleisuperoxyd in Bleisulfat; sowohl die graue als auch die dunkelbraune Elektrodenplatte wird weifs, indem gleichzeitig durch die Bildung des Sulfats eine grofse Menge Schwefelsäure verbraucht wird, was man an dem Sinken des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit erkennt. Beim Laden der Bleisammler steigt dieses specifische Gewicht wieder auf die ursprüngliche Höhe, indem gleichzeitig die Kathode sich wieder in graues, metallisches Blei, die Anode in dunkelbraunes Bleisuperoxyd verwandelt. In der Praxis ist es übrigens zweckmäfsig, die Entladung nicht so weit zu treiben, bis das braune Bleisuperoxyd ganz verschwindet; man hat vielmehr immer darauf zu halten, dafs diese Platten dunkelbraun und die anderen hellgrau aussehen.

Chemismus der Bleisammler.

Wismut, Bi.

Synonyma: Bisemutum, Plumbum cinereum (veraltet); Bismut (engl.); Висмутъ *(wismut, russ.).*

Atomgewicht Bi = 206,54. Schmelzpunkt 264°. Specifisches Gewicht 9,8.

Vorkommen.

Wismut gehört zu den selteneren Metallen und findet sich meist gediegen auf Gängen im älteren Gebirge, namentlich bei Schneeberg und Annaberg (Sachsen). Auch in Verbindung mit Schwefel als Schwefel-

wismut kommt es vor, seltener als Oxyd. Die Gewinnung des Wismuts besteht im Ausschmelzen (Aussaigern) des gediegenen Wismuts aus dem Gestein oder der Gangart. Bei der Verarbeitung der Zinnerze und der Kobalterze, sowie bei der Raffination des Silbers wird Wismut als Nebenprodukt gewonnen. Das käufliche Wismut enthält noch Silber, Kupfer, Gold, Arsen, Eisen, Antimon, Blei, Nickel, Kobalt, Schwefel, Selen, Tellur. Man reinigt es durch vorsichtiges Schmelzen mit wenig Salpeter, besser mit etwas Cyankalium (7 Prozent) unter Zusatz von Schwefel (2 Prozent), oder durch Schmelzen mit Soda unter Zusatz von wenig Kaliumchlorat. Ganz reines Wismut erhält man durch Erhitzen seines unlöslichen Oxalates oder durch Kochen einer mit Glycerin hergestellten ätzalkalischen Wismutlösung mit Zucker und Einschmelzen des mit einprozentiger Schwefelsäure ausgewaschenen Metallschwammes.

Eigenschaften.

Das Wismut ist weifs mit einem Stich ins Rötliche, von ausgezeichnetem Metallglanze und grofsblätterig-krystallinischem Gefüge; es kann auf einem ähnlichen Wege wie der Schwefel (durch Schmelzen und allmähliches Erstarrenlassen), in wohlausgebildeten prächtigen Krystallen des rhomboedrischen Systems erhalten werden. In dieser Beziehung macht es von den meisten übrigen Metallen, die im regulären Systeme krystallisiren, eine Ausnahme. Es ist dem Antimon und Arsen isomorph. Es besitzt eine geringe Härte, ist aber spröde und läfst sich deshalb leicht pulvern. Es schmilzt bereits bei 264° und läfst sich im Wasserstoffstrome destilliren (Siedepunkt 1600°). Den elektrischen Strom leitet es, wie die wahren Metalle, um so besser, je niedriger die Temperatur ist. Unter dem Einflusse magnetischer Kraftlinien nimmt der Leitungswiderstand des Wismuts sehr stark zu, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist.

Chemische Eigenschaften.

An trockener Luft verändert sich das Wismut nicht, auch an feuchter oxydirt es sich nur oberflächlich. Wird es an der Luft stark erhitzt, so verbrennt es mit schwacher, bläulichweifser Flamme, während sich Wismutoxyd in Gestalt eines gelben Rauches erhebt. Es zersetzt das Wasser erst in der Weifsglühhitze. Von konzentrirter Salpetersäure wird es aufgelöst, von Salzsäure nicht angegriffen. Im Chlorgase verbrennt es mit grofsem Glanze zu Chlorwismut.

Legirungen des Wismuts.

Die Legirungen des Wismuts mit Blei und Zinn sind aufserordentlich leicht schmelzbar, einzelne so leicht, dafs sie schon in kochendem Wasser schmelzen. Aus diesen drei Metallen besteht das Rose'sche Metall und das Wismutlot. Eine Legirung aus gleichen Teilen Wismut, Zinn und Blei dient dazu, um Clichés von Holzschnitten zu machen. Eine Legirung von Zinn, Blei, Wismut und Quecksilber dient zum Injiciren anatomischer Präparate.

Eutektische Metalllegirungen.

Als eutektische Legirung bezeichnet man dasjenige Gemisch mehrerer Metalle, welches von allen möglichen Legirungen den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt. Beim Zinn, Blei und Wismut ist das bei 94° schmelzende

Rose'sche Metall, welches man durch Zusammenschmelzen von 100 g Zinn, 100 g Blei und 200 g Wismut erhält, die eutektische Legirung. Eine andere, aus vier verschiedenen Metallen bestehende eutektische Legirung, welche schon bei $60^1/_2{}^0$ schmilzt, ist von Wood angegeben: sie besteht aus 400 g Wismut, 200 g Blei, 100 g Zinn und 100 g Cadmium.

Geschichtliches.

Das Wismut wird schon von Basilius Valentinus erwähnt und wegen seiner Sprödigkeit als ein Halbmetall oder ein „Bastard des Zinns" bezeichnet. Pott hat es 1739 näher studirt, aber die hüttenmännische Gewinnung des Wismuts hat erst in diesem Jahrhundert begonnen. Von der Gesamtproduktion, die jährlich etwa 25000 kg beträgt, wird bei weitem die Hauptmenge (etwa 22000 kg) in Sachsen gewonnen; der Wert des Wismuts beträgt etwa 15 Mark für 1 kg. Der Name soll nach Wibel von der „Mutung" auf dem Schneeberger Bergreviere „Wiesen" herkommen.

Wismutoxyd.

Wismutoxyd (Wismutsesquioxyd), $Bi_2O_3 = 460,72$, erhält man durch längeres Schmelzen des Metalles an der Luft, oder durch Glühen des basisch salpetersauren Wismuts; es findet sich im Mineralreiche als Wismutocker oder Wismutblüte in derben erdigen Massen von gelber Farbe, gewöhnlich das gediegene Wismut begleitend. Wismutoxyd ist ein schweres, gelbes, schmelzbares Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend rotgelb wird und in der Glühhitze zu einem braungelben Glase schmilzt. Das geschmolzene besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen; so löst es, ähnlich dem Bleioxyd, die Chamottemasse der Schmelztiegel auf. Durch Kohle und durch Wasserstoff wird es in höherer Temperatur leicht zu Metall reduzirt; auch auf nassem Wege verwandelt sich das Oxyd (oder seine Salze) in Metall, wenn es in eine alkalische Zinnchlorürlösung eingetragen wird (Vanino und Treubert). Verwendet man dabei eine weinsäurehaltige alkalische Wismutlösung, so kann man kolloidales Wismut in Form einer klaren braunen Lösung erhalten.

Kolloidales Wismut.

Wismutpentoxyd.

Wismutpentoxyd Bi_2O_5 bildet sich beim Erwärmen der Wismutsäure auf 120° als ein in Wasser unlösliches, braunrotes, schweres Pulver, welches beim Erhitzen auf 225° unter Sauerstoffentwickelung sich in braunes Wismutdioxyd BiO_2 verwandelt. Auch durch konzentrirte Säuren wird es zersetzt und unter Entwickelung von Sauerstoff in ein Wismutsalz verwandelt. Mit Salzsäure entwickelt es Chlor.

Wismutdioxyd.

Wismuthydroxyd.

Wismuthydroxyd $Bi(OH)_3$ fällt beim Vermischen der wässerigen Lösung von Wismutsalzen mit einem kaustischen Alkali in Gestalt eines weifsen, flockigen Niederschlages heraus, der bei 100° sich in ein weifses Pulver von der Zusammensetzung $O{=}Bi{-}OH$ verwandelt. In überschüssigem Alkali ist das Wismuthydroxyd nicht löslich, wodurch es sich von unter ähnlichen Bedingungen gefälltem Bleihydroxyd wesentlich unterscheidet.

Wismutsäure.

Suspendirt man Wismuthydroxyd in siedender konzentrirter Kalilauge unter Durchleiten eines raschen Chlorstromes, so bildet sich ein purpurfarbenes Kalisalz der Wismutsäure, welches schon beim Waschen mit kohlensäurehaltigem Wasser, noch leichter beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure alles Kali verliert und in freie Wismut-

säure $HBiO_3$ übergeht. Die Wismutsäure ist leuchtend rot gefärbt und geht beim Kochen mit Salpetersäure in ein Hydrat des Wismutdioxyds, das orangegelbe $BiO(OH)_2$ über.

Wismut-nitrat.

Wismutnitrat $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$ erhält man durch Auflösen von Wismut in warmer Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,25 (käufliches Wismut hinterläfst dabei gewöhnlich ein schwarzes, aus Selen- und Tellurverbindungen des Wismuts, Silbers und Goldes bestehendes Pulver). Man filtrirt durch Asbest oder Glaspulver; das Nitrat krystallisirt dann aus der konzentrirten Lösung in grofsen, durchsichtigen, triklinen Prismen, die sich in sehr wenig Wasser, namentlich bei Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure leicht auflösen, aber durch viel Wasser unter Abscheidung von basischem Wismutnitrat (*Magisterium bismuti*, *Bismutum subnitricum*, Schminkweifs) $O{=}Bi{-}NO_3$ zersetzt werden. Dieses basische Salz ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus mit 1 bis 3 Molekülen Krystallwasser in glänzenden Schuppen oder kleinen Tafeln.

Wismutnitrat ist isodimorph dem Neodymnitrat (S. 582). Aus wismutreichen Mischungen beider Salze erhält man Krystalle der Zusammensetzung $(Bi, Ne)(NO_3)_3 + 5H_2O$; aus neodymreichen Lösungen krystallisirt dagegen $(Ne, Bi)(NO_3)_3 + 6H_2O$ in ebenfalls ganz einheitlichen Krystallen (Bodman).

Schwefel-wismut.

Schwefelwismut Bi_2S_3 findet sich natürlich als Wismutglanz in geraden rhombischen Säulen von stahlgrauer, zuweilen auch gelblichweifser Farbe und vollkommenem Metallglanze. Durch Schmelzen von Schwefel mit Wismut läfst es sich künstlich darstellen; amorph erhält man es durch Fällung eines löslichen Wismutsalzes mit Schwefelwasserstoff, als braunschwarzen Niederschlag.

Tellur-wismut.

Tellurwismut Bi_2Te_3 bildet ein sehr seltenes Mineral: den Tetradymit, der derbe Massen von körnigem Gefüge, oder hexagonale, gewöhnlich tafelartige Krystalle von bleigrauer Farbe und vollkommenem Metallglanze bildet. Es findet sich hauptsächlich in Norwegen, Ungarn und Siebenbürgen und enthält gewöhnlich noch Schwefel und Selen, zuweilen auch Silber. Auch ein Selenwismut Bi_2Se_3 ist dargestellt.

Chlor-wismut.

Chlorwismut $BiCl_3$ erhält man durch Verbrennen von Wismut im Chlorgase, in Gestalt einer weifsen, körnigen, leicht schmelzbaren und sublimirbaren Masse. Aus der Luft zieht sie Wasser an und verwandelt sich in die krystallisirbare Verbindung $BiCl_3 + H_2O$. In dieser wasserhaltigen Form erhält man das Chlorwismut auch durch Auflösen des Metalles in Königswasser und Abdampfen der Lösung. Gegen viel Wasser verhält sich das Chlorwismut ähnlich dem Antimontrichlorid (S. 373); das dem Algarotpulver entsprechende Wismutoxychlorid $BiOCl$ ist weifs, krystallinisch und in Wasser noch sehr viel schwerer löslich als das basische Wismutnitrat. Verdünnte wässerige Lösungen von Wismutnitrat werden daher durch Chloride (z. B. durch Salmiaklösungen) gefällt. Wasserfreies Wismutchlorid absorbirt Stickstoffperoxyd unter Bildung der Verbindung $BiCl_3NO_2$.

Jodwismut.

Zur Darstellung des **Jodwismuts** BiJ_3 werden 20 g Jod mit 35 g fein gepulvertem Wismut in einer Reibschale verrieben, rasch in eine Retorte gefüllt und auf dem Gasofen langsam erhitzt. Nach erfolgter Vereinigung verjagt man kleine Mengen überschüssigen Jods durch einen Strom trockener Kohlensäure und steigert dann die Temperatur, bis das Wismutjodid in Form von sehr großen, im Aussehen dem Jod ähnlichen Krystallen sublimirt.

Wismutoxyjodid.

Zur Darstellung von **Wismutoxyjodid** $BiOJ$ werden 95,4 g gepulvertes Wismutnitrat $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$ unter gelindem Erwärmen in 150 ccm Eisessig gelöst; andererseits werden 32,2 g KJ und 50 g krystallisirtes Natriumacetat in der Kälte in 2 Litern Wasser gelöst. Diese zweite Lösung bringt man in eine Schale und läßt die erste unter fleißigem Umrühren in ganz dünnem Strahle aus einem Tropftrichter einfließen. An der Einflußstelle entsteht zuerst ein grünlichschwarzer Niederschlag, der sich beim Umrühren sofort in einen citronengelben verwandelt. Bei weiterem Zusatze der Wismutlösung nimmt das Produkt eine dunkel ziegelrote Färbung an. Der Niederschlag setzt sich sehr gut ab.

Wismutkarbonat, -silikat.

Ein basisches **Wismutkarbonat** kommt in der Natur als **Bismutit**, das **Silikat** $Bi_4(SiO_4)_3$ als **Kieselwismut** (Wismutblende) vor.

Physiologische Wirkung und medicinische Verwendung.

Die schwer löslichen Salze des Wismuts finden eine sehr ausgedehnte medicinische Verwendung, da sie auf die gereizte, gerötete oder verletzte Haut einen wohlthätigen heilenden Einfluß ausüben und auf Wunden gestreut Granulationen veranlassen. Auch innerlich werden solche Wismutsalze, meist zusammen mit Natriumdikarbonat oder anderen basischen Substanzen, namentlich bei Verdauungsstörungen viel gegeben. Wismutsalze gleichzeitig mit Säuren oder stark sauren Speisen einzunehmen erscheint bedenklich, da dann zu große Mengen des schweren Metalles auf einmal resorbirt werden. Immerhin ist das Wismut unter den Elementen mit hohem Atomgewicht eines der harmlosesten; mehrere Gramm Wismutsalz werden meist sehr gut vertragen und die übelen Zufälle, welche bei sehr großen Dosen (5 bis 10 g) gelegentlich auftraten, sind zum Teil auf Verunreinigungen zurückzuführen, an denen ja das käufliche Wismut so reich ist. Namentlich ist jede, wenn auch noch so geringe Verunreinigung mit **Tellur** von sehr unangenehmen Folgen; beim Einnehmen solcher Wismutpräparate nimmt der Atem der Patienten einen höchst widerwärtigen Knoblauchgeruch an. Außer dem basischen Wismutnitrat und dem Wismutoxyjodid wird neuerdings als Antiseptikum äußerlich und auch innerlich namentlich das **gerbsaure Wismut** (Dermatol) sehr viel angewandt.

Dermatol.

Silber, Ag.

Synonyma: Ἄργυρος (argyros, das weiße Metall); Luna, Diana (alchemistisch); Argent (franz.); Silver (engl.); Серебро *(sserebro, russ.).*

Atomgewicht Ag = 107,11. Schmelzpunkt 954°. Specifisches Gewicht 10,6. Einwertig.

Silber kommt in der Natur gediegen in regulären Krystallen vor. Kongsberg (Norwegen), Südperu, der Obere See (Staat Michigan), haben vereinzelt centnerschwere Silberklumpen geliefert. Die wichtigsten Silbererze sind Silberglanz, Silberkupferglanz, Silberhornerz AgCl, Rotgültigerz und Polybasit. Für die Gewinnung des Silbers sind nicht nur die reinen Silbererze, sondern auch sämtliche Bleierze, die meisten Kupferkiese und andere Erzgemische von Bedeutung, in denen das Silber als ständige Verunreinigung vorkommt. Dafs das Silber ein sehr verbreitetes Element ist, geht schon daraus hervor, dafs Proust es bereits 1787 im Meerwasser auffand.

Vorkommen.

Chlorsilber (Silberhornerz) kann durch metallisches Eisen, Blei, Quecksilber in Silbermetall umgewandelt werden; Erze, welche Schwefelsilber enthalten, werden chlorirend geröstet und dann wie Hornsilber behandelt. Das so gewonnene metallische Silber wird mitunter mit Hülfe von Quecksilber in Form von Silberamalgam gesammelt, welches bei der Destillation Rohsilber hinterläfst. Alles Rohmetall, mag es direkt aus Silbererzen, oder vom Parkesprozess, oder aus der Kupferindustrie (elektrolytischer Silberschlamm) stammen, wird in Blei aufgenommen und dem Treibherde (S. 644) übergeben, wodurch die unedlen Metalle gröfstenteils entfernt werden; das hinterbleibende Silber enthält aufser etwas Blei und Kupfer hauptsächlich noch Edelmetalle (namentlich Gold, Platin, Palladium). Für die technische Darstellung chemisch reinen Silbers sind gegenwärtig im wesentlichen nur zwei Methoden im Gebrauch: das Schwefelsäureverfahren und das elektrolytische Verfahren. Zum Schwefelsäureverfahren wird das Silber granulirt, die Granalien in emaillirten Kesseln mit konzentrirter Schwefelsäure gekocht und das Silbersulfat mit viel warmem Wasser in Lösung gebracht, wobei die Edelmetalle zurückbleiben. Aus der schwefelsauren Lösung fällt man das Silber durch Eisen und formt aus dem sehr voluminösen hellgrauen Silberschlamm Ziegel, die nach dem Trocknen in einen glühenden Tiegel eingetragen und so unter möglichster Vermeidung der Verflüchtigung eingeschmolzen werden. Zur elektrolytischen Scheidung giefst man das Rohsilber in handgrofse Platten, die man in Zeugsäckchen einnäht und dann als Anoden in eine ziemlich stark salpetersaure Silbernitratlösung einhängt, welche durch Zusatz von viel Kupfernitrat noch besser leitend gemacht wird. Drückt man nun mittels des elektrischen Stromes das Silber nach der aus grofsen, dünnen Silberblechen bestehenden Kathode hinüber, so scheidet es sich unter solchen Umständen bei genügender Stromdichte in losen makroskopischen Krystallen ab, welche durch ein Rührwerk beständig abgestofsen werden, damit sie keinen Kurzschlufs verursachen. Nach dem Ablassen des Bades werden sie herausgeschaufelt, mit Wasser abgewaschen und stellen nach dem Trocknen sofort verkaufsfähiges Reinsilber in hervorragend schöner Form dar.

Gewinnung.

Reindarstellung.

Das Silber in kompaktem Zustande ist ein weifses Metall von aus-

Eigenschaften.

gezeichnetem Metallglanze, grofser Politurfähigkeit und hellem Klange. Es ist chemisch rein sehr weich, zwar härter wie Gold, aber weicher wie Kupfer und gehört zu den dehnbarsten Metallen. Es ist hämmerbar, läfst sich zu sehr dünnen Blättchen auswalzen (**Blattsilber**) und zu sehr feinen Drähten ausziehen. 6 cg Silber geben einen 125 m langen Draht; zugleich besitzt es eine grofse Zähigkeit, denn ein 2 mm dicker Silberdraht reifst erst bei einer Belastung von 85 kg. Sehr dünn ausgeschlagenes Blattsilber läfst Licht von blaugrüner Farbe durch. Es schmilzt gegen 1000° (Pouillet) und ist bei hoher Temperatur flüchtig; bereits bei der Temperatur des Knallgasgebläses läfst es sich destilliren (vgl. bei Mangan). An der Luft geschmolzen, absorbirt das Silber Sauerstoff, der beim Erstarren unter Spratzen entweicht. Das gegossene Silber besitzt daher auch eine verhältnismäfsig niedrige Dichte von 10,424, die beim Pressen oder Prägen auf 10,566 ansteigt. Das destillirte Metall hat die Dichte 10,575.

Kolloidales Silber.

Wie das Zinn, so besitzt auch das Silber die merkwürdige Eigenschaft, aufser in metallischer Form, auch in einer polymeren Form aufzutreten, die den elektrischen Strom nicht leitet und alle Eigenschaften eines Metalloids zeigt, aber beim Erhitzen auf höhere Temperatur wieder in Silbermetall übergeht. Man erhält diese merkwürdige Modifikation des Silbers, welche wegen ihrer Eigenschaft, sich in Wasser aufzulösen und aus dieser Lösung, ganz wie hochmolekulare organische Substanzen (Leim, Eiweifs), nicht durch tierische Membranen in reines Wasser hineinzudiffundiren, als **kolloidales Silber** bezeichnet wird, am bequemsten durch Erhitzen von citronensaurem Silber im Wasserstoffstrome auf 100° (Wöhler). Das kolloidale Silber ist in Wasser mit tiefroter Farbe löslich und wird aus dieser Lösung durch Glaubersalz, Salpeter und andere Salze als blauer Niederschlag gefällt (ausgesalzen); mitunter erhält man das Silber auch in einer goldfarbigen Modifikation (Carey Lea). Wasserlösliche Formen sonst unlöslicher Substanzen bezeichnet man auch als „Hydrosole“ und spricht so z. B. von **Silberhydrosol**.

Hydrosole.

Molekulares Silber.

In feinverteilter und daher ziemlich reaktionsfähiger, nicht kolloidaler, sondern metallischer Form erhält man ein **molekulares Silber** durch Reduktion von Chlorsilber auf nassem Wege, z. B. durch Behandlung des frisch gefällten Chlorsilbers mit Formaldehydlösung bei Gegenwart von Kaliumkarbonat oder durch Kochen von Natronlauge unter Zusatz von Traubenzucker. Ein sehr reines Silber erhält man, indem man das feuchte Chlorsilber in einer Thonzelle mit verdünnter Schwefelsäure übergiefst und mit Hülfe eines hineingesteckten Platinbleches als Kathode zur Stromerzeugung benutzt. Als Anodenflüssigkeit dient ebenfalls verdünnte Schwefelsäure, in welche die Thonzelle eingetaucht wird; als Anode ein amalgamirter Zinkcylinder. Nach ein bis zwei Tagen ist die Reduktion beendet; das graue Silberpulver wird mit destillirtem Wasser abgespült und auf dem Wasserbade getrocknet.

Chemische Eigenschaften.

Das Silber ist gegen Sauerstoff, gegen Ätzalkalien und gegen salpetersaure Alkalien in der Hitze recht beständig; gegen Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure verhält es sich etwa wie das Blei; im kompakten Zustande wird es weder in der Kälte noch beim Kochen von den verdünnten Säuren angegriffen. Konzentrirte Schwefelsäure

löst das Silber, wie das Kupfer, in der Hitze leicht unter Schwefeldioxydentwickelung:

$$2\,Ag + 2\,H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2\,H_2O\,;$$

Salpetersäure löst das Silber bereits in der Kälte unter lebhafter Entwickelung roter Dämpfe. Mit Chlor, Brom, Jod verbindet es sich direkt schon bei gewöhnlicher Temperatur; mit Schwefelwasserstoffgas reagirt es ebenfalls schon ohne alle Anwendung von Wärme, indem es sich mit einer schwarzen Schicht von Schwefelsilber überzieht. Hierauf beruht die Thatsache, dafs Silbergeräte in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre, in der Nähe von Latrinen, in chemischen Laboratorien sowie an Orten, wo schwefelwasserstoffhaltige Quellen dem Erdboden entströmen, sich schwärzen.

Silberlegirungen.

Eine Legirung des Silbers mit Quecksilber findet sich in der Natur als Silberamalgam in Krystallformen des tesseralen Systems krystallisirt. Dieses Mineral besitzt eine silberweifse Farbe und vollkommenen Metallglanz. Seine Zusammensetzung scheint eine wechselnde zu sein. Auch künstlich können Silberamalgame leicht dargestellt werden. Die Legirung des Silbers mit Aluminium ist leicht schmelzbar und kann zum Löten des Aluminiums angewendet werden; neuerdings verwendet man aber als Aluminiumlot eine Legirung von 10 g Aluminium, 10 g 10prozentigem Phosphorzinn, 80 g Zink und 290 g Zinn.

Verwendung.

Das reine Silber wird für chemischen Gebrauch zu Silbertiegeln und Silberspateln verarbeitet, welche freilich eine sehr geringe Luft- und Säureechtheit besitzen, aber die Platingeräte durch Widerstandsfähigkeit gegen schmelzendes Alkali übertreffen. Das lösliche kolloidale Silber gewinnt in neuester Zeit ein praktisches Interesse auf medicinischem Gebiete für die Wundbehandlung und findet in Salbenform Verwendung bei septischen und ähnlichen Erkrankungen; die Wirkung beruht auf der Eigenschaft des in den Körpersäften enthaltenen Albumins, das kolloidale Silber bei Gegenwart von Salzen oder Säuren, die es ausfällen würden, in Lösung zu halten und auf diese Weise seine Resorption zu erleichtern. Molekulares Silber dient wegen der grofsen Affinität des Silbers zu den Halogenen bei der organischen Synthese. Beträchtliche Mengen von Silber werden auf Silbersalpeter verarbeitet, welcher eine beschränkte Anwendung in der Medicin und eine sehr ausgedehnte in der Photographie zur Herstellung lichtempfindlicher Platten und Papiere findet. Zu häuslichen Geräten wird reines Silber bis jetzt nicht verarbeitet, da man es für zu weich hält und das Metall bis vor Kurzem auch noch zu teuer war. Das zu Efsgeräten, Schmucksachen, Scheidemünzen verarbeitete Silber ist mit Kupfer legirt. Früher diente das Silber auch ganz allgemein als Zahlungsmittel, indem aus dem mit etwa 10 Prozent Kupfer legirten Metall vollwertige Münzen ausgeprägt wurden; der preussische Thaler verdankte z. B. seinen Wert lediglich dem Umstande, dafs 30 Thalerstücke ein Pfund Feinsilber enthielten. Seit Blei und Kupfer im Handel in reiner Form verlangt werden und das in diesen Metallen stets als Verunreinigung vorhandene Silber daher herausgebracht werden mufs, da das unreine Blei und namentlich das unreine Kupfer sonst nicht verkäuflich wären, ist die Verwendung des Silbers als Währungsmetall nicht mehr möglich, da es den eigentlichen Edelmetallen nach seinem ganzen chemischen Verhalten, seiner Unbeständigkeit an der Luft, gegen Säuren, ja auch gegen viele Salze nicht zugezählt werden kann und eine zweckentsprechende Verwendung für das nun jährlich in grofsen Mengen auf den Markt kommende

Metall fehlt. Eine solche wird sich erst dann einstellen, wenn der Preis des reinen Silbers es erlaubt, dieses Metall im gröfseren Mafsstabe für den Küchengebrauch heranzuziehen. Für diesen Zweck hat es vor dem Zinn und dem Aluminium einige unleugbare Vorzüge. Silber geht bei den beim häuslichen Gebrauche vorliegenden Bedingungen nur spurenweise in Lösung und die Silbersalze besitzen überdies eine recht geringe physiologische Wirkung.

Versilberung.

Unedle Metalle, wie Kupfer, Messing u. a., werden zuweilen mit einer Schicht von Silber überzogen, um ihnen Ansehen und Eigenschaften des Silbers zu geben. Bei den silberplattirten Waren geschieht dies auf mechanischem Wege, indem der Überzug von Silberblech durch Pressen zwischen Walzen in der Glühhitze bewerkstelligt wird, wie bei anderen „Bimetallen" (vgl. bei Kupfer).

Die Feuerversilberung besteht darin, dafs auf die zu versilbernden Metalle ein Silberamalgam aufgetragen wird, und dieselben dann bis zur Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt werden, wobei das Silber darauf zurückbleibt. Die kalte Versilberung kann auf trockenem oder nassem Wege bewerkstelligt werden. Ersterer besteht darin, auf die gereinigten Metallflächen ein Gemenge von Chlorsilber, Chlornatrium, Pottasche und Kreide einzureiben; bei der Versilberung auf nassem Wege werden die mit Salpetersäure gebeizten Metalle mit der Auflösung eines Gemenges von Chlorsilber, Chlornatrium und Weinstein gekocht. Zur Versilberung auf galvanischem Wege benutzt man als Elektrolyten eine Auflösung von Cyansilber in Cyankalium.

Silberspiegel.

Das Versilbern von Glas geschieht ebenso wie das Versilbern von Papier und Karton nicht mehr durch Aufdruck des an der Luft bald schwarz werdenden Blattsilbers, sondern mittels Blattaluminiums. Dagegen gewinnt die Industrie der Silberspiegel eine immer steigende Bedeutung. Giefst man eine ammoniakalische, mit Ätznatron und mit reduzirenden organischen Substanzen (weinsaures Natron, Milchzucker, Aldehydammoniak) versetzte Silbernitratlösung auf eine sorgfältig von jeder Spur Fett und Staub gereinigte Glasplatte, so schmiegt sich das langsam ausfallende metallische Silber der Glasplatte so innig an, dafs ein auch für optische Zwecke verwendbarer, sehr vollkommener Spiegel entsteht. Bereits J. Liebig bemühte sich, diese Silberspiegel an Stelle der giftigen Quecksilberspiegel (S. 552) für den Hausgebrauch einzuführen; damals vergeblich, denn die frische, natürliche Farbe des im Silberspiegel erscheinenden Bildes widersprach der Mode, die nach einem grünlichen, blassen Aussehen verlangte. Erst in den letzten Jahren ist der warme, rötliche Ton der Silberspiegel zur allgemeinen Würdigung gekommen und die Quecksilberspiegel sind fast völlig verdrängt.

Historisches über Spiegelmetalle.

Im Altertum benutzte man ausschliesslich Metallspiegel, welche aus bronzeartigen Legirungen hauptsächlich in Brundisium hergestellt wurden. Erst im dritten und vierten Jahrhundert n. Chr. kommen Glasspiegel vor, die auf der Rückseite mit Metallbelag versehen waren. Die Kunst, mit Hülfe von Amalgam gläserne Spiegel herzustellen, ist im Mittelalter besonders in Venedig gefördert worden. In Ostasien werden noch heutzutage für Toilettenzwecke hauptsächlich Metallspiegel benutzt und auch im Abendlande ist die Erzeugung eines guten Spiegelmetalls, wenn nicht mehr für den Hausgebrauch, so doch für wissenschaftliche optische Zwecke von Wichtigkeit. Newton benutzte für den Bau grofser Spiegelteleskope eine aus 2 kg Kupfer und 1 kg Zinn bestehende Spiegelbronze. Herschel, Rosse und Brashear wählten noch kupferreichere Bronzen, Schroeder setzte etwas Silber oder Nickel zu. Die Chinesen und Japaner benutzen Spiegelmetalle, die neben 80 Prozent Kupfer etwa 10 Prozent Blei und 10 Prozent Antimon

enthalten. Den höchsten Anforderungen an ein gutes Spiegelmetall scheinen diejenigen Aluminium-Magnesiumlegirungen zu entsprechen, welche von 30 bis 75 Prozent Magnesium enthalten. Die Untersuchung dieser neuen Spiegelmetalle, welche die Silberspiegel an Luftbeständigkeit weit übertreffen, hat Mach zu der Entdeckung des Magnaliums geführt (vgl. S. 563). Die Haltbarkeit der Silberspiegel läfst sich durch einen elektrolytischen Überzug von Palladium (siehe unten) erhöhen.

Statistisches.

Die Weltproduktion an Silber betrug in der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts durchschnittlich nur 645 t, stieg im dritten Viertel des Jahrhunderts auf etwa 1500 t, in den achtziger Jahren auf 3000 t und betrug in den neunziger Jahren 5000 t jährlich. Der Preis ist natürlich dem entsprechend gefallen; 1870 hatte 1 kg Silber noch etwa den Wert von 180 Mark, heute dagegen den Wert von 80 Mark. Die Thaler haben also nicht einmal die Hälfte ihres Nominalwertes an Metallwert.

Silberoxyd.

Die Existenz eines Silbersuboxyds Ag_4O ist unsicher; was Faraday, Wöhler, von der Pfordten, Guntz dafür hielten, kann auch kolloidales Silber gewesen sein. Das Silberoxyd, $Ag_2O = 230,1$, bildet sich bei der Einwirkung von Sauerstoff unter etwa 15 Atmosphären Druck auf metallisches Silber bei 300° als schwarzbraunes Pulver vom specifischen Gewicht 7,2 bis 8,2, welches beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke wieder zerfällt. Ein Silbersuperoxyd, $AgO = 123,0$, erhält man durch Einwirkung von Ozon auf feuchtes Silber. Auch durch Zersetzung einer Silberlösung durch den galvanischen Strom erhält man Silbersuperoxyd, welches sich am positiven Pole abscheidet, allein so gewonnen enthält es etwas Salpetersäure. Es bildet schwarze, metallglänzende Oktaeder, oder ein schwarzes, krystallinisches Pulver, welches beim gelinden Erwärmen allen Sauerstoff verliert und mit brennbaren Körpern, wie Schwefel und Phosphor, explodirt. Es ist in Salpetersäure ohne Zersetzung zu einer tiefbraunen Flüssigkeit löslich, welche sehr energisch oxydirende Eigenschaften zeigt.

Silbersuperoxyd.

Silberhydroxyd.

Silberhydroxyd AgOH fällt als weifser Niederschlag beim Zugeben von alkoholischem Kali zu einer alkoholischen Silbernitratlösung bei — 40°. Bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, färbt sich das Silberhydroxyd sofort schwarz, indem es teilweise unter Wasserverlust in Silberoxyd Ag_2O übergeht; diese Umsetzung wird aber erst bei 100° einigermafsen vollständig; bei 50° getrocknetes „Silberoxyd" enthält noch 2,3 Prozent Wasser. In viel Wasser löst sich das Silberoxyd (etwa 1 g in 3 Litern) auf unter Bildung einer farblosen Lösung von Silberhydroxyd:

$$Ag_2O + H_2O = 2\,AgOH\,.$$

Diese Silberhydroxydlösung reagirt, wie diejenige des Thalliumhydroxyduls, stark alkalisch, fällt aus vielen Metallsalzen die Hydroxyde oder Oxyde der betreffenden Metalle aus und zersetzt sogar Chlornatriumlösung unter Bildung von Ätznatronlauge und unlöslichem Chlorsilber:

$$NaCl + AgOH = NaOH + AgCl\,;$$

daher dient das Silberoxyd zur Abscheidung der stärksten Basen (z. B. Ammoniumbasen) aus ihren Halogenverbindungen.

Silber und Stickstoff.

Stickstoffsilber AgN_3 ist das charakteristischste Salz der Stickwasserstoffsäure HN_3 (S. 191), unlöslich und käsig wie Chlorsilber, beim vorsichtigen Erhitzen schmelzbar, aber sogleich nach dem Zusammenschmelzen mit furchtbarer Gewalt detonirend. Auch eine Silberverbindung, welche aufser Stickstoff noch Wasserstoff enthält, das Knallsilber Berthollet's, hat ähnliche explosive Eigenschaften; man vermutet in diesem schwer analysirbaren Körper ein Silberamid $AgNH_2$.

Knallsilber.

Darstellung des Knallsilbers.

Wenn man Silberoxyd mit konzentrirtem kaustischem Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich in ein schwarzes, zuweilen krystallinisches Pulver, welches im höchsten Grade explosiv ist und durch blofse Reibung, durch Stofs u. dergl., in trockenem Zustande schon durch die blofse Berührung mit einer Federfahne explodirt, dabei die Gefäfse, in denen es enthalten ist, zerschmetternd. Man mufs deshalb bei seiner Bereitung mit grofser Vorsicht verfahren. Man erhält Knallsilber auch durch Auflösen von frisch gefälltem Chlorsilber in Ammoniak und Zusatz von reinem kaustischem Kali. Das sich auf die eine oder andere Weise ausscheidende Pulver mufs auf kleine Filter verteilt werden (vgl. über Knallsilber auch S. 666).

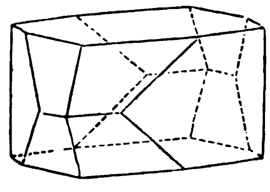
Untersalpetrigsaures Silber.

Zur Darstellung des untersalpetrigsauren Silbers (Silberhyponitrits) $AgON{=}NOAg$ werden nach Kirschner 50 g hydroxylamindisulfonsaures Kalium (oximidosulfonsaures Kalium, vergl. S. 266) mit 35 ccm Wasser aufgekocht, in Eiswasser abgekühlt, 10 ccm eiskalte konzentrirte Natronlauge (1 : 1) vorsichtig zugefügt, nach erfolgter Reaktion 90 ccm derselben Natronlauge auf einmal zugegeben und eine halbe Stunde auf 50° erwärmt. Wenn sich wenig Stickoxydul mehr entwickelt, giefst man die Salzmasse in 1 Liter Wasser, giebt gelbes Quecksilberoxyd zu, so lange es sich in schwarzes Quecksilber verwandelt, saugt ab, verdünnt auf 4 Liter und fällt mit 50 prozentigem Silbernitrat. — Auch durch Reduktion von Natriumnitrit mit Natriumamalgam und Fällen der mit Salpetersäure neutralisirten, mit Quecksilberoxyd von Hydroxylamin befreiten Lösung mit Silbernitrat erhält man Silberhyponitrit, welches durch Waschen mit heifsem Wasser, Lösen in eiskalter, verdünnter Salpetersäure und Ausfällen mit Ammoniak gereinigt werden kann. Das intensiv gelbe, schwer lösliche Salz (S. 181) dient zum Nachweis und zur Darstellung der untersalpetrigen Säure (S. 180); es fällt direkt heraus, wenn man eine mit Natriumacetat versetzte Silbernitratlösung mit einer ätherischen Lösung von untersalpetriger Säure schüttelt.

Silbernitrit.

Das Silbernitrit $AgNO_2$ fällt beim Zusammenbringen warmer konzentrirter Lösungen von Silbernitrat und Natriumnitrit als weifses, krystallinisches Pulver und bildet sich auch beim Kochen von Silbernitratlösung mit Silberpulver. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, aber nicht ohne Zersetzung löslich und krystallisirt aus warm bereiteten Lösungen in grofsen rhombischen Prismen.

Fig. 279.



Silbersalpeter.

Silbernitrat.

Silbernitrat oder Silbersalpeter $AgNO_3$ erhält man durch Auflösen von chemisch reinem Silber in konzentrirter Salpetersäure und Abdampfen der erhaltenen Lösung zur Krystallisation. Der Silbersalpeter bildet farblose, grofse, durchsichtige Krystalle des

rhombischen Systems (Fig. 279), die sich bei Gegenwart organischer Substanzen am Lichte schwärzen, und ist in Wasser leicht löslich: 100 g eiskaltes Wasser lösen 122 g, 100 g heifses Wasser 1110 g Silbernitrat; 100 ccm heifsen Weingeists lösen 25 g des Salzes.

Seine Lösungen machen auf der Haut schwarze, bleibende Flecken, indem das in die tierischen Gewebe eindringende Salz durch dieselben reduzirt wird und metallisches Silber sich ausscheidet. Aus demselben Grunde schwärzt es auch bei innerlichem Gebrauche die Haut (mitunter auch die Zähne) allmählich und gleichmäfsig, was in ärztlicher Beziehung wohl zu beachten ist; bei einem Gesamtverbrauch von 15 bis 30 g Silbernitrat kann Argyrie eintreten, d. h. eine schiefergraue bis blauschwarze Färbung namentlich der dem Lichte ausgesetzten Körperteile. Die Argyrie ist nicht heilbar.

Das salpetersaure Silber besitzt das specifische Gewicht 4,33 und schmilzt bereits bei 198°; das geschmolzene Salz führt wegen seiner Ätzwirkungen auch den Namen Höllenstein *(Lapis infernalis)*.

Schwefelsilber.

Schwefelsilber Ag_2S findet sich als Silberglanz, ein im regulären System krystallisirendes Mineral von vollkommenem Metallglanze und schwärzlichgrauer Farbe, kommt auch amorph als Silberschwärze vor. Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Silber, oder als schwarzen Niederschlag durch Fällen einer Auflösung eines Silbersalzes durch Schwefelwasserstoffgas. Auch metallisches Silber zersetzt Schwefelwasserstoff schon in der Kälte; hierauf beruht die Schwärzung des Silbers in schwefelwasserstoffhaltiger Luft und beim Kochen von schwefelhaltigen Speisen, z. B. Eiern in Silbergefäfsen. Einen derartigen schwarzen Überzug von Schwefelsilber erzeugt man auf silbernen Schmuckgegenständen mitunter auch künstlich durch Eintauchen in eine Lösung von Schwefelleber (S. 486); solche geschwärzten Sachen werden von Laien unrichtiger Weise als „oxydirtes Silber“ bezeichnet. Schwefelsilber ist, im Gegensatze zu den Schwefelverbindungen der eigentlichen Edelmetalle und des Quecksilbers, in Salpetersäure leicht löslich.

Rotgültigerz.

Salzartige Verbindungen (Sulfosalze) von Schwefelsilber mit Schwefelarsen und Schwefelantimon kommen in der Natur als Rotgültigerz vor. Ein dem Silbersuperoxyd entsprechendes höheres Sulfid AgS wird als sammetbraunes amorphes Pulver erhalten, wenn man eine Lösung von Silbernitrat in Benzonitril mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff versetzt (Hantzsch). Beim Erhitzen schmilzt es unter Blasenwerfen zu einer roten Flüssigkeit.

Silbersulfit.

Silbersulfit Ag_2SO_3 ist ein weifser, in Wasser und in schwefliger Säure fast ganz unlöslicher Niederschlag und zersetzt sich schon bei 100°.

Silbersulfat.

Silbersulfat Ag_2SO_4 erhält man durch Lösen von Silber in heifser konzentrirter Schwefelsäure und Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure; es verträgt sehr hohe Temperatur, besitzt das specifische Gewicht 5,41 und bildet kleine, glänzende Krystalle des rhombischen Systems, die sich in Wasser ziemlich schwer auflösen (100 g Wasser nehmen in der Kälte nur 0,5 g, in der Hitze 1,45 g Silbersulfat auf).

Silbersubchlorür.

Ein dem violetten Kaliumsubchlorür K_2Cl und dem Natriumsubchlorür Na_2Cl (vgl. S. 488 und 511) entsprechendes Silbersubchlorür Ag_2Cl ebenfalls von dunkler, violetter bis schwarzer Farbe, bildet sich bei der Einwirkung oxydirender Metallchloride auf Blattsilber, aus weifsem Chlorsilber unter dem Einflusse des Lichtes und aus Silbersubfluorür Ag_2F durch Umsetzung mit Chlorkohlenstoff oder Chlorphosphor; es ist noch nicht in reinem Zustande erhalten worden.

Chlorsilber.

Chlorsilber AgCl kommt im Mineralreiche als Hornsilber oder Silberhornerz in Würfeln und davon abgeleiteten Formen krystallisirt vor, oder bildet auch wohl derbe, durchscheinende, perlgraue bis blafsblaue Massen. Auch im Meerwasser ist eine freilich sehr geringe Menge von Chlorsilber in aufgelöstem Zustande enthalten. Das Chlorsilber besitzt das specifische Gewicht 5,5; durch Fällung eines Silbersalzes mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt, ist es ein käsiger, weifser Niederschlag, der sich beim Trocknen in ein weifses Pulver verwandelt. Dem Lichte, namentlich dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es durch teilweise Reduktion schnell violett und endlich schwarz. Von dieser Empfindlichkeit gegen das Licht zieht man in der Photographie Nutzen. Erhitzt, schmilzt es bei 487° zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelbgrauen, zähen, hornartigen, krystallinisch-faserigen Masse erstarrt.

In Wasser ist es so gut wie unlöslich, löst sich aber leicht in Ammoniak auf; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Verdunsten in oktaedrischen Krystallen ab; auch durch Salpetersäure wird es aus der ammoniakalischen Lösung niedergeschlagen, da es in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Von konzentrirter Salzsäure wird es beim Kochen in ziemlicher Menge aufgenommen, auch in Kochsalz- und Salmiaklösung ist es etwas löslich. Es ist ferner in unterschwefligsaurem Natrium leicht löslich, indem es sich dabei in ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silber-Natrium und in Chlornatrium umsetzt. Diese Auflösung kann man zur Versilberung von Eisen, Kupfer und Messing anwenden.

Durch Zink oder Eisen wird das Chlorsilber in Berührung mit salzsäurehaltigem Wasser leicht reduzirt, ebenso durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium; in frisch gefälltem Zustande durch Kochen mit Kalilauge und Traubenzucker oder Milchzucker (S. 658).

Bromsilber.

Bromsilber AgBr wurde in Mexiko als Mineral aufgefunden, welches den Namen *Plata verde* oder grünes Silber erhielt. Es bildet kleine Krystalle des tesseralen Systems, oder krystallinische Körner von blafs-olivengrüner Farbe. Durch Fällung eines Silbersalzes mit Bromkalium dargestellt, bildet es einen gelblichen Niederschlag, der sehr leicht zu einer gelben Masse schmelzbar ist. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, löslich aber in Ammoniak und in Thiosulfaten. Am Lichte wird es durch Reduktion violett; durch Chlor wird es unter Freiwerden des Broms in Chlorsilber verwandelt.

Jodsilber. Jodsilber AgJ, in mehreren Silbererzen Mexikos aufgefunden, bildet dünne, biegsame, perlgraue Blättchen. Künstlich, durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Silber mit Jodkalium erhalten, stellt es einen gelblichweißen Niederschlag dar, der in Wasser unlöslich und in verdünnter Salpetersäure kaum löslich ist, aber auch in Ammoniak sich sehr wenig auflöst, wodurch man das Jodsilber vom Chlor- und Bromsilber unterscheiden und trennen kann. Es ist leicht schmelzbar, verändert sich am Lichte, aber nicht so rasch wie Chlorsilber, und wird durch Erhitzen im Chlorgasstrome in Chlorsilber umgesetzt. In Jodkalium löst es sich zu einem Doppelsalze auf. Das Jodsilber zeichnet sich durch eine hervorragende Beständigkeit aus. Verwandelt man z. B. ein jodsilberhaltiges Chlorsilber mit Formaldehyd und Kaliumkarbonat (S. 658) in molekulares Silber und löst dieses in Salpetersäure, so hinterbleibt alles Jodsilber in unverändertem Zustande (Vanino und Hauser).

Silber und Fluor. Silbersubfluorür Ag_2F scheidet sich bei der Elektrolyse von Fluorsilber zwischen Silberelektroden an der Anode in krystallinischen bronzefarbenen Blättchen ab, bildet sich auch beim Erwärmen einer konzentrirten Fluorsilberlösung mit Silberpulver; mit viel Wasser zersetzt es sich leicht wieder mit spontaner Erwärmung unter Abscheidung von metallischem Silber. Das Fluorsilber AgF ist den anderen Halogenverbindungen des Silbers ebenso unähnlich, wie z. B. das Fluorcalcium dem Chlorcalcium. Silberoxyd oder Silberkarbonat löst sich sehr leicht in Flußsäure auf und beim Abdampfen hinterbleibt das Fluorsilber als äußerst zerfließliche, in Wasser sehr leicht lösliche, bei 435° schmelzende Masse vom specifischen Gewicht 5,85. Aus konzentrirter Lösung erhält man zerfließliche Krystalle von Fluorsilber mit 1 oder 2 Molekülen Krystallwasser.

Silber mit Phosphor, Arsen, Antimon. Gasförmiger Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff fällt Silbersalzlösungen. In ganz konzentrirten Silbernitratlösungen entstehen gelbe Niederschläge von komplexer Zusammensetzung (vergleiche Arsensilbernitrat $Ag_6As(NO_3)_3$, S. 362), die durch Wasser unter Abscheidung von Phosphorsilber (S. 342), Arsensilber, Antimonsilber zersetzt werden. Antimonsilber von der Zusammensetzung Ag_3Sb, zuweilen auch silberreicher, kommt als silberweißer Dyskrasit oder Spießglanzsilber vom specifischen Gewicht 9,4 bis 9,8 in der Natur vor. Über die Phosphate des Silbers ist bereits ausführlicher gesprochen worden (S. 352); dem gelben Silberphosphat Ag_3PO_4 entspricht ein braunes Silberarseniat Ag_3AsO_4, welches aus wässerigen Arsensäurelösungen in fast schwarzen, glänzenden, regulären Krystallen herauskommt und beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt.

Silberkarbonat. Silberkarbonat Ag_2CO_3 wird durch Fällung eines löslichen Silbersalzes mit kohlensaurem Natrium oder Kalium dargestellt und bildet ein blaßgelbes, am Lichte und bei gelindem Erwärmen durch Reduktion sich schwärzendes, in Wasser unlösliches Pulver, oder citronengelbe Nadeln. Geglüht hinterläßt es metallisches Silber.

Knallsaures Silber. Knallsaures Silber $AgO{-}N{=}C{=}C{=}N{-}OAg$ wird in ganz analoger Weise wie Knallquecksilber (S. 557) erhalten. Dieses Salz, noch explosiver als das

Quecksilbersalz der Knallsäure, wird auch als Knallsilber bezeichnet und darf mit dem Knallsilber Berthollet's (S. 662) nicht verwechselt werden. Durch Kochen mit einem Molekül Chlorkalium geht das knallsaure Silber unter Abscheidung von Chlorsilber in das Doppelsalz $C_2N_2O_2AgK$ über, welches für die Beurteilung der Konstitution der Knallsäure (S. 440 und 557) von Wichtigkeit ist.

Silbersilikat.

Kieselsäure und Silikate greifen das Silber in der Glühhitze bei Luftzutritt sehr leicht an unter Bildung von gelbem Silbersilikat.

Silberchromat.

Das Silberchromat Ag_2CrO_4 ist durch seine Unlöslichkeit in Wasser sowie in schwachen Säuren ausgezeichnet. In Ammoniak ist es löslich unter Bildung einer Verbindung $Ag_2CrO_4 + 4NH_3$. Das Silberchromat besitzt eine charakteristische purpurrote Farbe und dient daher zur Erkennung kleiner Mengen von Silber.

Unterscheidung echt versilberter Waren von silberähnlichen Legirungen.

Um echtes Silber oder einen echten Silberüberzug auf Metallen von silberähnlichen Legirungen zu unterscheiden, bringt man auf den vorher mit Weingeist gereinigten Gegenstand einen Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumdichromat in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2. Handelt es sich um echtes Silber, so hinterbleibt nach dem Abspülen mit Wasser ein blutroter, in Ammoniak löslicher Fleck von chromsaurem Silber. Bei schwachen Versilberungen ist die Probeflüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen (Buchner), da sich sonst die geringe Menge von Silberchromat in der Salpetersäure wieder auflöst. Kleine Metallwaren, die auf eine meist sehr schwache Versilberung zu prüfen sind, behandelt man mit einigen Tropfen einer salpetersäurehaltigen Schwefelsäure (5 Tropfen konzentrirter Salpetersäure auf 10 ccm destillirte Schwefelsäure), welche schon in der Kälte die Silberschicht auflöst, so dafs nach kurzer Zeit die Farbe der Unterlage zum Vorschein kommt. Man giefst die konzentrirte Säure ab, verdünnt sie mit dem doppelten Volumen Wasser und prüft sie auf einen Silbergehalt durch Zugabe eines Tropfens stark verdünnter (1 : 10) Salzsäure (Munkert).

Kupfer, Cu.

Synonyma: Χαλκός (chalkos, Erz); Aes cyprium, Cuprum (lat.); Venus (alchemistisch); Cuivre (franz.); Copper (engl.); Мѣдь (mjädj, russ.).

Atomgewicht Cu = 63,12. Schmelzpunkt 1057°. Specifisches Gewicht 8,8 bis 8,9. Ein- und zweiwertig.

Vorkommen.

Kupfer findet sich in der Natur gediegen an sehr verschiedenen Stellen Europas und Asiens, zuweilen in wohl ausgebildeten Würfeln und Oktaedern; die gröfsten Massen metallischen Kupfers sind aber in den Vereinigten Staaten am Oberen See entdeckt worden. Aufserdem kommt das Kupfer gebunden in Form sehr zahlreicher Erze vor, von denen die wichtigsten der Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferglanz, Rotkupfererz und Malachit sind. Auch in Pflanzen kommt Kupfer vor, und zwar bis zu 560 mg im Kilogramm Trockensubstanz; Polycarpaea spirostylis liebt das Kupfer so, dafs sie in Nordqueensland Copperplant genannt und aus ihrem Vorkommen auf die Anwesenheit von Kupfer-

ablagerungen im Boden geschlossen wird. Selbst in tierischen Substanzen (z. B. in den Austern von Cornwall) findet man nicht selten etwas Kupfer. Die roten Schwungfedern des Bananenfressers (Turaco) verbrennen mit grüner Flamme, denn ihr roter Farbstoff enthält 5,9 Prozent Kupfer.

Gewinnung.

Für die Gewinnung des Kupfers aus reichen Erzen wird ein trockener, für die Verarbeitung der kupferarmen Erze ein nasser Weg eingeschlagen. Zur Verhüttung auf trockenem Wege röstet man die geschwefelten Erze, so dafs ein Teil des darin enthaltenen Schwefels darin bleibt; beim reduzirenden Schmelzen mit Silikaten geht dann das Eisen als Ferrosilikat in die Schlacke, während das Kupfer wegen seiner gröfseren Verwandtschaft zum Schwefel sich als schweres Kupfersulfür unterhalb der geschmolzenen Schlacke glühflüssig ansammelt. Dieses rohe, meist noch viel Schwefeleisen enthaltende Kupfersulfür führt den hüttenmännischen Namen Rohstein und mufs meist durch nochmaliges Rösten und reduzirendes Schmelzen mit Quarz oder Silikaten in reineres Kupfersulfür (Spurstein) übergeführt werden. Der Spurstein wird nunmehr vollständig zu Kupferoxyd abgeröstet und dieses durch Reduktion in metallisches Kupfer verwandelt. Oder man röstet das Kupfersulfür nur zur Hälfte ab und erhitzt das Reaktionsprodukt bei Luftabschlufs, wobei zwischen Sulfür, Oxyd und Sulfat ähnliche Reaktionen platzgreifen, wie wir sie beim Blei (S. 643) bereits kennen gelernt haben:

$$Cu_2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO_2;$$
$$Cu_2S + CuSO_4 = 3\,Cu + 2\,SO_2.$$

Das so erhaltene Schwarzkupfer mit etwa 90 Proz. Cu wird nochmals oxydirend mit Silikaten und dann reduzirend geschmolzen, bis man das Garkupfer oder Rosettenkupfer erhält, welches weniger mit leicht oxydirbaren Metallen verunreinigt ist.

Cementkupfer.

Auf nassem Wege gewinnt man metallisches Kupfer, indem man die zerkleinerten und teilweise abgerösteten armen Kiese in durchfeuchtetem Zustande der Oxydation an der Luft überläfst. Es bilden sich Ferrisulfatlaugen, welche die Lösung des Kupfers begünstigen. Man fällt das Kupfer aus den Laugen durch Eisenabfälle (Cementkupfer) und benutzt die so entstehenden Ferrosulfatlösungen nach der Oxydation an der Luft immer wieder zur Extraktion der rottenden Kiese.

Reindarstellung.

Die Reindarstellung des Kupfers geschieht ganz ähnlich wie diejenige des Silbers (S. 657) auf elektrolytischem Wege. Man geht zweckmäfsig bei dem elektrolytischen Prozesse von einem nach hüttenmännischem Verfahren bereits möglichst vollkommen gereinigten Metall aus, also besser von Garkupfer als von Schwarzkupfer, giefst es in grofse Platten, welche mehrere Doppelcentner schwer sind, hängt diese als Anoden in eine Kupfervitriollösung und drückt das Metall durch

den Strom an die Kathode hinüber (vgl. S. 106 und Schlufskapitel), welche aus ganz dünnem, eingefettetem Kupferblech besteht. Die sich hier bildenden Kupferplatten können nach dem Herausheben von den dünnen Kupferblechen abgelöst werden und sind nun ganz rein. Silber, Gold, Kupfersulfür, Antimon, Zinn, Wismut fallen als schwarzer Anodenschlamm zu Boden. Arsen geht teilweise als Arsensäure in Lösung; das Bad, welchem zur wohlfeilen Erhöhung der Leitfähigkeit grofse Mengen von Ferrisulfat zugegeben werden (Laugen von der nassen Kupfererzverarbeitung), wird von Zeit zu Zeit abgelassen und aufgekocht, wobei Ferriarseniat ausfällt; das so gereinigte Bad kann dann weiter benutzt werden.

Physikalische Eigenschaften.

Das Kupfer ist ein Metall von sehr charakteristischer Farbe, die gewöhnlich kupferrot genannt wird, aber verschiedene Nuancen zeigt. So ist die Farbe des auf galvanoplastischem Wege abgeschiedenen Kupfers anfänglich hell fleischrot, wird aber allmählich dunkler. Es hat vollkommenen Metallglanz, ist sehr politurfähig und bei einem hohen Grade von Festigkeit sehr geschmeidig; es läfst sich hämmern, auswalzen und zu Drähten ausziehen, die eine sehr grofse Zähigkeit besitzen; während z. B. ein 2 mm dicker Bleidraht schon bei einer Belastung von 9 kg reifst, reifst ein ebenso dicker Kupferdraht erst bei einer Belastung von 140 kg. Es gehört zu den strengflüssigen Metallen, denn es schmilzt erst bei 1057°. Beim Schmelzen absorbirt das Kupfer verschiedene Gase (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Schwefeldioxyd) und giebt sie beim Erkalten unter Spratzen wieder ab.

Chemische Eigenschaften.

An trockener Luft ziemlich beständig, oxydirt es sich an feuchter an der Oberfläche ziemlich rasch, indem es sich mit einem grünen Überzuge, dem sogenannten Grünspan (basisch-kohlensaurem Kupfer) bedeckt. Diese Oxydation wird durch die Gegenwart saurer Dämpfe sehr beschleunigt. Wird es an der Luft zum Glühen erhitzt, so oxydirt es sich ebenfalls und überzieht sich mit einer braunschwarzen, in Schuppen abspringenden Rinde: dem sogenannten Kupferhammerschlag, einem Gemenge von Kupferoxydul und Kupferoxyd.

Da alle löslichen Verbindungen des Kupfers einen sehr unangenehmen Geschmack besitzen, so ist es für die häusliche Verwendung des Kupfers wichtig, zu wissen, dafs die Oxydation des Kupfers an der Luft durch organische Säuren, durch Fette und fette Öle, durch Ammoniak und durch verdünnte Alkalien sehr befördert wird; auch kochsalzhaltiges Wasser greift das Kupfer rasch an. Kupferlegirungen werden von den genannten Körpern ebenfalls angegriffen. Die Gegenwart der atmosphärischen Luft ist aber dabei notwendig und hieraus erklärt es sich, warum Milch, Bier, Wein, Fleischbrühe, Fett, Gelées und dergleichen kupferhaltig werden, wenn sie in Kupfergeschirren aufbewahrt werden, während, wenn darin die Stoffe bei abgehaltener Luft gekocht werden, sie kein oder nur spurenweise Kupfer aufnehmen.

Das Kupfer zersetzt das Wasser, auch bei Gegenwart von Säuren, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Kochen; auch in Weifsglühhitze nur sehr wenig. Es ist in verdünnter Schwefelsäure nicht

löslich; konzentrirte löst es unter Entwickelung von Schwefeldioxyd zu schwefelsaurem Kupfer, Salpetersäure zu salpetersaurem Kupfer unter Entwickelung von Stickoxydgas; Chlorwasserstoffsäure, namentlich bei Gegenwart von Platin, zu Kupferchlorür unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Bei Luftzutritt ist es auch in kaustischem Ammoniak mit blauer Farbe löslich. Es bildet sich dabei salpetrigsaures Kupfer-Ammonium und salpetrigsaures Ammonium. Mit Chlor verbindet es sich, ebenso auch mit Schwefel in der Hitze, unter Feuererscheinung.

Physiologische Wirkung.

Lösliche Kupfersalze können in gröfseren Dosen Erbrechen erzeugen und giftig wirken, die tödliche Dosis liegt aber sehr hoch: ein erwachsener Mensch ist noch nach der Aufnahme von 150 g Kupfervitriol, ein Kind von $4^1/_2$ Jahren nach Aufnahme von 16 g Kupfervitriol wieder genesen. Die andauernde Resorption kleinerer Kupfermengen kann bei Kupferarbeitern eine Grünfärbung der Haare und der Zähne veranlassen, ist aber ohne Einflufs auf das körperliche Befinden; eine chronische Kupfervergiftung kommt bei Menschen überhaupt nicht vor; die Furcht vor kupferhaltigen Nahrungsmitteln ist daher zweifellos übertrieben. Zu beanstanden ist indessen ein direkter Zusatz von Kupfersalzen zu Nahrungsmitteln, wie er beim Brote zur Erhöhung der Backfähigkeit vorkommen soll, und das zur Erhöhung der Keimfähigkeit mit Kupfervitriollösung eingesprengte Saatgetreide darf nicht etwa nachträglich zu Nahrungszwecken in den Handel gebracht werden.

Statistisches.

Im Jahre 1888 betrug die Weltproduktion an Kupfer 275 000 t, im Jahre 1893 304 000 t: die Zunahme der Produktion ist namentlich auf Rechnung des ständig wachsenden Konsums von Kupfer für elektrische Leitungen, Kabel, Dynamomaschinen zu setzen. Das Kupfer leitet von allen Gebrauchsmetallen den elektrischen Strom und die Wärme bei weitem am besten.

Für das Wärmeleitungsvermögen des Kupfers und einiger anderer Metalle sind die Mittelwerte aus den Zahlen verschiedener Beobachter folgende:

Kupfer	0,918	Zink	0,292
Eisen (unrein)	0,156	Zinn	0,150
Stahl	0,062 bis 0,111	Blei	0,079.

Für den Temperaturkoeffizienten ergiebt sich aus den Versuchen von Lorenz, Mitchell, Chwolson, Quick, Stewart und Hagström:

Kupfer . . . . $\alpha = +0{,}000\,167$
Eisen . . . . $\alpha = -0{,}001\,011$.

Der Preis des Kupfers betrug 1855 für 100 kg 235 Mark, im Jahre 1897 rund 100 Mark, stieg fast auf das Doppelte und ist jetzt 155 Mark. Im Jahre 1898 war die Weltproduktion 428 000 t. Da das elektrolytische Kupfer infolge seiner Reinheit den Strom doppelt so gut leitet als ordinäres Garkupfer, so war eine Zeit lang der Preis des reinen Kupfers aufserordentlich viel höher als derjenige des gewöhnlichen; jetzt hat sich aber diese Differenz infolge der zahlreichen Anlagen für elektrolytische Kupferreinigung wieder ziemlich vollständig ausgeglichen und reines Kupfer wird in steigendem Mafse an Stelle des ordinären verwandt. Ein grofser Teil des Kupfers, der nicht direkt als Kupferdraht, Kupferblech, zu Geräten, Kochgeschirren, Münzen verbraucht wird, findet in Form von Legirungen Verwendung. Die Bereitung des Messings mit Hülfe von Galmei (S. 549) war schon im Altertum den Griechen bekannt.

Kupferlegirungen.

Die Legirungen des Kupfers zeichnen sich meist durch vorzügliche metallurgische Eigenschaften (Festigkeit, Härte, Zähigkeit, Politurfähigkeit, Gießbarkeit, Dehnbarkeit), sowie durch schöne, goldähnliche Färbung aus. Bei den billigen und leicht gießbaren Kupferzinklegirungen unterscheidet man Rotguß (Tombak) mit höchstens 18 Prozent Zink von dem Gelbguß (Messing) mit 18 bis 50 Prozent Zink; das gegen Seewasser widerstandsfähige Muntzmetall enthält 60 Prozent Kupfer neben 40 Prozent Zink. Kupferamalgam ist eine plastische Masse, die von Zahnärzten zum Plombiren der Zähne angewendet wird. Eine zinkhaltige Eisenlegirung des Kupfers ist das Deltametall (durch Zusammenschmelzen von Stahlabfällen unter Zusatz von 0,05 bis 0,1 Prozent Aluminium in Form von Ferroaluminium erhält man den blasenfreien Mitisguß). Die Legirung der Nickelmünzen (mit 75 Prozent Kupfer) ist bereits besprochen (S. 608). Packfong und Neusilber (Argentan) sind Legirungen von Kupfer, Zink und Nickel; Alfenide ist eine Legirung, die zwar aus denselben Bestandteilen, aber in anderen Gewichtsverhältnissen besteht. Chinasilber oder Christoflemetall ist versilbertes Argentan. Legirungen von Aluminium mit Kupfer (Stahlbronze) sind durch große Härte und Zähigkeit ausgezeichnet. Eine hellgelbe Legirung von 10 Prozent Aluminium und 90 Prozent Kupfer findet daher zur Herstellung von astronomischen und geodätischen Instrumenten, von Tischgeräten, Dessertmessern u. s. w. Anwendung. Auch für den Kanonenguß hat man Aluminiumbronze anzuwenden versucht.

Mangankupfer, auf Zusatz von Zink Manganbronze genannt, wird an Stelle des Neusilbers verwandt. Zu den edelsten Legirungen des Kupfers gehören die Kupferzinnlegirungen, welche als Bronzen im engeren Sinne bezeichnet werden. Geschützbronze enthält 9 bis 10 Prozent Zinn, Glockenmetall 20 bis 25 Prozent Zinn, Spiegelbronze 32 Prozent Zinn. Der Statuenbronze wird zur Erniedrigung des Schmelzpunktes Zink zugesetzt; auch Münzenbronze, Similigold, Talmigold enthalten Kupfer, Zinn und Zink. Zur Erhöhung der Festigkeit setzt man den Bronzen Phosphorkupfer oder Phosphorzinn zu und erhält so die Phosphorbronze, welche zwar nur geringen Phosphorgehalt besitzt, aber stets völlig oxydfrei ist und ähnlich der Manganbronze zu Maschinenteilen Verwendung findet, bei denen es auf besondere Festigkeit ankommt. Arsenhaltige Kupferlegirungen sind bereits S. 355 erwähnt, die Spiegelmetalle bei Silber abgehandelt (S. 660). Mit Silicium legirt man das Kupfer, um es zu Leitungsdrähten verwenden zu können, welche mechanisch sehr stark in Anspruch genommen werden (wie z. B. die oberen Zuführungsdrähte der üblichen elektrischen Straßenbahnen mit Schleifkontakt). Der Siliciumgehalt vermindert die Leitfähigkeit des Kupfers freilich auch, aber doch nicht in dem Grade, wie ein Zusatz fremder Metalle, und die Zunahme an Festigkeit und Härte, die man dem Siliciumzusatz verdankt, ist eine

aufserordentliche. Mit **Silber** läfst sich das Kupfer in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Diese Legirungen sind bis zu $^1/_8$ Kupfergehalt weifs, bei mehr Kupfer aber rötlich. Die für **Münzen** und **Silbergeräte** angewendeten Legirungen des Silbers mit Kupfer müssen einen bestimmten Gehalt an Silber haben, der in den verschiedenen Kulturländern gesetzlich geregelt ist. Der Silbergehalt dieser Kupferlegirungen wird meist in Tausendsteln angegeben. Unsere deutschen silbernen Scheidemünzen enthalten $^{900}/_{1000}$ Silber und $^{100}/_{1000}$ Kupfer (über ihr Gewicht siehe bei Gold). Man erteilt den Silberkupferlegirungen das Ansehen reinen Silbers und einen höheren Glanz durch das sogenannte **Weifssieden**. Dieses besteht darin, dafs man die Legirung bis zur Rotglut erhitzt, wobei sich das Kupfer oberflächlich oxydirt, und sie hierauf mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure kocht, wobei Kupferoxyd sich auflöst. Die matte Silberfläche wird dann durch Poliren wieder glänzend gemacht.

Bimetalle.

Bei dem hohen Preise des Kupfers hat neuerdings auch die Industrie der **Bimetalle** eine steigende Bedeutung gewonnen. Eine einseitig oder beiderseitig mit einer Kupferschicht überzogene Eisenplatte wird zum Blech ausgewalzt, welches nun die vorteilhaften Eigenschaften des Kupfers mit der Festigkeit des Eisens verbindet. Auch mit Messing- und Nickelüberzügen werden solche Bimetalle hergestellt.

Kupferoxydul.

Kupferoxydul $Cu_2O = 142{,}12$ kommt als **Rotkupfererz** in cochenille- bis karminroten, zuweilen durchscheinenden Oktaedern des regulären Systems, oder in derbkörnigen Massen vor, und ist eines der vorzüglichsten, aber zugleich selteneren Kupfererze.

Man erhält es am einfachsten durch Schmelzen von Kupferchlorür mit kohlensaurem Natrium und Auslaugen der geschmolzenen Masse, wobei das gebildete Chlornatrium sich auflöst und Kupferoxydul zurückbleibt. Von hellerer, schönerer, ziegelroter Farbe erhält man es, wenn man Zucker in einer Auflösung von Kupfervitriol löst, zum Sieden erhitzt und nun kaustisches Kali im Überschusse zusetzt. Durch die reduzirende Wirkung der alkalischen Zuckerlösung wird dabei dem Kupferoxyd ein Teil seines Sauerstoffs entzogen, und es wird Kupferoxydul als schön rotes Pulver ausgeschieden. Verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure zersetzen es unter Abscheidung metallischen Kupfers.

Kupferoxyd.

Auch **Kupferoxyd** $CuO = 79{,}00$ kommt, wenngleich selten vollkommen rein, als **Kupferschwärze** in der Natur vor. Es bildet sich beim Glühen von Kupferhydroxyd, Kupferkarbonat, Kupfernitrat als schweres, sammetschwarzes, in Wasser unlösliches, hygroskopisches Pulver, in kompakteren Massen durch Glühen von entfetteten Kupferdrehspänen an der Luft oder besser im Sauerstoffstrome. Durch Kohle oder Wasserstoffgas wird es in der Hitze aufserordentlich leicht zu Metall reduzirt; wenn man daher organische Substanzen mit Kupferoxyd glüht, so verwandelt der Sauerstoff des Kupferoxyds den Kohlenstoff der organischen Substanzen in Kohlensäure und ihren Wasserstoff in Wasser. Ist genug Kupferoxyd vorhanden, so kann auf diese Weise die organische Substanz vollkommen verbrannt, d. h. in Kohlensäure

und Wasser verwandelt werden. Hierauf beruht die Anwendung des Kupferoxyds zur Analyse organischer Körper (Elementaranalyse). Es liefert mit Säuren die Cupri- oder Kupferoxydsalze. In jenen Säuren, mit denen es lösliche Salze bildet, löst es sich ohne Schwierigkeit auf.

Kupferwasserstoff.

Reduzirt man Kupferoxyd mit Wasserstoff und läfst im Wasserstoffstrome erkalten, so ist das erhaltene Metall stets wasserstoffhaltig. Als eine Verbindung von Kupfer und Wasserstoff nach konstanten Verhältnissen von der Zusammensetzung CuH betrachtet man einen gelben, amorphen, bald braun werdenden Niederschlag, der entsteht, wenn man eine Kupfervitriollösung mit unterphosphoriger Säure erwärmt. Schon bei $+ 60^{\circ}$ zerfällt dieser Niederschlag in Kupfer und Wasserstoffgas.

Kupferhydroxydul.

Kupferhydroxydul (Cuprohydroxyd) $CuOH$ bildet sich bei der Reduktion alkalischer Kupferlösungen in der Kälte und beim Behandeln von Kupferchlorür mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien in Gestalt eines lehmgelben bis pomeranzengelben Pulvers, welches beim Trocknen an der Luft blau wird, indem es sich in Cuprihydroxyd verwandelt.

Kupferhydroxyd.

Kupferhydroxyd (Cuprihydroxyd) $Cu(OH)_2$ wird durch Fällen eines löslichen Kupferoxydsalzes mit Kali in Gestalt eines blaugrünen Niederschlages erhalten, der, bei mäfsiger Wärme getrocknet, ein blaugrünes Pulver darstellt. Bis über 100^{0} erhitzt, verliert es Wasser und wird zu schwarzem Oxyd. Auch beim Erhitzen der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag von Kupferhydroxyd suspendirt ist, geht es in schwarzes Kupferoxyd über. War aber das Kupferhydroxyd aus einer Lösung durch Kali oder Natron gefällt worden, der man vorher etwas Ammoniak oder ein Ammoniaksalz zugesetzt hatte, so geht es beim Kochen mit Wasser nicht in schwarzes Kupferoxyd über. Das Kupferhydroxyd löst sich sehr leicht in Säuren, auch in Ammoniak löst es sich mit intensiv blauer Farbe auf.

Nitrokupfer. Cuprinitrit.

Die Darstellung des Nitrokupfers Cu_2NO_2 aus Kupferpulver mit Stickstoffdioxyd wurde bereits auf Seite 173 beschrieben. Bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf metallisches Kupfer bildet sich salpetrigsaures Kupfer-Ammoniak, welches in blauvioletten Prismen krystallisirt, und beim Trocknen in das sehr zersetzliche Cuprinitrit $Cu(NO_2)_2$ übergeht.

Cuprinitrat.

Cuprinitrat (salpetersaures Kupfer, Kupfernitrat) $Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$ wird durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation gewonnen. Es bildet blaue, säulenförmige Krystalle, ist in Wasser mit blauer Farbe löslich und schmilzt schon bei 26^{0} in seinem Krystallwasser unter Abscheidung des wasserärmeren Salzes $Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$. Dieses wasserärmere Salz schmilzt bei 115^{0}, verliert beim stärkeren Erhitzen Salpetersäure und läfst Kupferoxyd zurück.

Kupferglanz.

Kupfersulfür (Cuprosulfid) Cu_2S findet sich in der Natur als Kupferglanz in blauschwarzen, metallglänzenden Krystallen des rhombischen Systems. Künstlich erhält man diese Verbindung durch

Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf. Verbindungen des Kupfersulfürs mit Anderthalb-Schwefeleisen sind der **Kupferkies**, ein in messinggelben Tetraedern krystallisirendes, oder auch wohl derbes, sehr häufig vorkommendes Mineral von der Formel $6\,Cu_2S + Fe_2S_3$, und das **Buntkupfererz**, welches kupferrote bis tombakgelbe, zuweilen bunt angelaufene Krystalle des regulären Systems bildet, und nach der Formel $3\,Cu_2S + Fe_2S_3$ zusammengesetzt ist.

Kupferkies und Buntkupfererz.

Kupfersulfid (**Cuprisulfid**) CuS findet sich ebenfalls im Mineralreiche als **Kupferindig**, in indigo- bis schwarzblauen Krystallen des hexagonalen Systems. Künstlich als schwarzen Niederschlag erhält man es durch Fällen einer Kupferlösung mit Schwefelwasserstoff. Dieser Niederschlag oxydirt sich an der Luft sehr rasch, beim Erhitzen unter Luftabschlufs geht er in Kupfersulfür über.

Schwefelkupfer: CuS, Kupferindig.

Schwefelsaures Kupfer (**Cuprisulfat**, **Kupfervitriol**, **blauer Vitriol**) $CuSO_4 + 5\,H_2O$. Geringe Mengen von schwefelsaurem Kupfer finden sich in der Natur durch Oxydation von Kupferkiesen, namentlich in alten Grubenbauten, als sekundäres Erzeugnis entstanden. In Gruben, welche schwefelkupferhaltige Erze führen, bildet sich durch Oxydation der letzteren an der Luft schwefelsaures Kupfer, welches von dem Grubenwasser aufgelöst wird. Solches mit Kupfervitriol mehr oder weniger gesättigtes Wasser führt den Namen **Cementwasser** (vergl. oben bei **Cementkupfer**). Reines schwefelsaures Kupfer erhält man durch Auflösen von chemisch reinem Kupfer in konzentrirter Schwefelsäure (S. 241) und Krystallisation aus Wasser.

Schwefelsaures Kupfer.

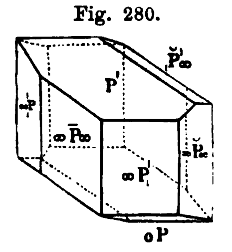
Cementwasser.

Specifisches Gewicht von Kupfervitriollösungen.

Proz. $CuSO_4 + 5\,H_2O$	Spec. Gew.	Proz. $CuSO_4 + 5\,H_2O$	Spec. Gew.	Proz. $CuSO_4 + 5\,H_2O$	Spec. Gew.
1	1,007	10	1,069	20	1,152
5	1,033	15	1,114	25	1,193

Es stellt grofse, wohlausgebildete, hellblaue, durchsichtige, glänzende Krystalle des klinorhombischen Systens dar (Figur 280), die an der Luft oberflächlich verwittern. 100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur kaum 40 g, in der Siedehitze über 200 g Kupfervitriol. Beim vorsichtigen Erhitzen verliert das Salz zuerst 4 Moleküle Krystallwasser, dann bei stärkerem Erhitzen auch das letzte, und ist dann in ein weifses Pulver verwandelt, welches aber an der Luft, indem es daraus allmählich Wasser aufnimmt, wieder blau wird. Auch in wasserhaltigem Weingeist wird es blau; es beruht hierauf eine Methode, den Weingeist auf einen etwaigen Wassergehalt zu prüfen. Beim starken Glühen wird das Salz vollständig

Fig. 280.



Kupfervitriol.

zersetzt, es entweicht Schwefeldioxyd und Sauerstoff, und Kupferoxyd bleibt zurück.

Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle giebt der Kupfervitriol hellblaue, krystallisirbare Doppelsalze, welche den entsprechenden Magnesium- und Zinkdoppelsalzen isomorph sind und wie diese 6 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Cupriammoniumsulfat (schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak). Löst man neutrales schwefelsaures Kupfer in kaustischem Ammoniak auf, so erhält man eine tief lasurblau gefärbte Lösung, aus der beim Vermischen mit Weingeist allmählich dunkelblaue, säulenförmige Krystalle herausfallen, deren Formel $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$ ist. Auf 150° erhitzt, verliert dieses Salz Wasser und 2 Moleküle Ammoniak und hat dann die Zusammensetzung $CuSO_4 + 2NH_3$. Die letztere Verbindung betrachtet man als Ammoniumsulfat, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch das zweiwertige Kupferatom ersetzt sind:

$$SO_4{<}{}^{NH_3}_{NH_3}{>}Cu.$$

Basisch-schwefelsaures Kupfer-Ammoniak

Basisch-schwefelsaures Kupfer-Ammoniak. Wenn man eine Auflösung von Kupfervitriol mit so viel Kali versetzt, dafs der entstehende Niederschlag sich nicht weiter vermehrt, die Flüssigkeit aber noch nicht alkalisch reagirt, so erhält man basisch-schwefelsaures Kupfer von verschiedener Zusammensetzung als blaugrünen Niederschlag, der getrocknet ein apfelgrünes Pulver darstellt. Dieses Salz, in Ammoniak aufgelöst, giebt damit basisch-schwefelsaures Kupfer-Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung dieses Salzes hat die merkwürdige Eigenschaft, Pflanzenzellstoff, Baumwolle, Papier, Leinwand, zu einer schleimigen blauen Flüssigkeit zu lösen. Dieselbe Eigenschaft besitzt übrigens auch eine Auflösung des Kupferhydroxydes in Ammoniak (Kupferoxyd-Ammoniak), und am wirksamsten in dieser Beziehung ist eine Auflösung jenes Hydroxydes, welches aus einer vorher mit Ammoniak versetzten Kupferlösung gefällt war.

löst Pflanzenzellstoff auf.

Kupferchlorür.

Kupferchlorür (Cuprochlorid) CuCl bildet sich unter Erglühen beim Zusammenbringen von Kupferpulver mit trockenem Chlorgase, durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Kupfer bei 200° oder durch Reduktion von Kupfersalzen mit unterphosphoriger Säure oder mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Salzsäure.

42 g krystallisirtes Kupferchlorid und 35 g entfettete Kupferspäne werden mit 100 ccm heifsem Wasser übergossen, 200 ccm rohe Salzsäure (specifisches Gewicht 1,175) zugegeben und in einem Kolben mit aufgesetztem kleinem Trichter im gelinden Sieden erhalten, bis die anfangs ganz dunkle Flüssigkeit nahezu farblos geworden ist. Die Vollendung der Reaktion läfst sich wesentlich beschleunigen, wenn man etwas feuchtes Kupferpulver zufügt, wie es durch Fällen von Kupfervitriollösung mit Zinkstaub erhalten wird. Die farblose Flüssigkeit wird von dem überschüssigen Kupfer in einen hohen, mit kaltem destillirtem Wasser gefüllten Cylinder abgegossen, das käsig gefällte Chlorür sofort nach dem Absitzen dekantirt, schnell abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das Kupferchlorür ist dem Quecksilberchlorür (S. 555), Thalliumchlorür (S. 577), Chlorsilber (S. 664) aufserordentlich ähnlich. Es stellt ein weifses Krystallpulver dar, welches sich im Sonnenlichte

schmutzig violett färbt; aus Salzsäure krystallisirt es in weifsen, wohlausgebildeten Tetraedern. Etwas unter der Glühhitze schmilzt es und gesteht beim Erkalten zu einer bräunlichgelben Masse. Noch stärker erhitzt, verflüchtigt es sich. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in konzentrirter Salzsäure. An der Luft wird es allmählich grün und feucht; wird es bis auf 100° erhitzt, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in Kupferoxychlorid Cu_2Cl_2O, welches aber bei etwa 400° den Sauerstoff wieder abgiebt und in Kupferchlorür zurückverwandelt wird. Man hat versucht, hierauf eine Methode der Gewinnung des Sauerstoffgases zu gründen.

Kupferchlorid.

Das Kupferchlorid (Cuprichlorid) $CuCl_2$, durch Lösen von Kupferoxyd in Salzsäure oder von Kupfer in Königswasser, Abdampfen zur Trockne und Erhitzen auf 100 bis 110° erhalten, bildet in wasserfreiem Zustande eine braungelbe, schmelzbare, ätzend metallisch schmeckende Masse, welche sich beim Glühen unter Entweichen von Chlor in Kupferchlorür verwandelt. An der Luft wird es, indem es Wasser anzieht, grün und zerfliefst zu einer grünen Flüssigkeit. Es ist in Wasser leicht mit grüner Farbe löslich und krystallisirt beim Verdampfen der wässerigen Lösung in langen, rechtwinkligen, vierseitigen Säulen: $CuCl_2 + 2H_2O$. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Wasser und werden braun. Es löst sich auch in Weingeist und Äther.

Specifisches Gewicht von Kupferchloridlösungen.

Proz. $CuCl_2$	10	20	30	40
Spec. Gew.	1,092	1,222	1,362	1,528

Atakamit.

Ein wasserhaltiges Kupferoxychlorid Cl–Cu–O–Cu–OH + H_2O ist der Atakamit, ein namentlich in Chile und Peru vorkommendes seltenes Kupfererz, welches rhombische Krystalle von smaragdgrüner Farbe, zuweilen von aufserordentlicher Schönheit bildet. Auch künstlich wurde es dargestellt durch Befeuchten von der Luft dargebotenem Kupferblech mit wässeriger Salzsäure oder Salmiaklösung, und kam als Braunschweiger Grün in den Handel.

Braunschweiger Grün.

Kupferjodür.

Cuprojodid (Kupferjodür) CuJ, aus Kupfervitriol mit Jodkalium und schwefliger Säure (S. 307) gewonnen, stellt ein bräunlich weifses Pulver dar, welches in der Hitze zu einer braunen Masse schmilzt.

Kupfer und Phosphor.

Mit Phosphor läfst sich das Kupfer in beliebigen Verhältnissen zusammenschmelzen. Ein Phosphorkupfer mit einem Gehalte bis zu 16 Prozent Phosphor erhält man auch durch Glühen von Kupfer mit Kohle und Metaphosphorsäure oder mit Kohle und Calciumphosphat unter Zusatz von Quarzpulver; es dient zur Herstellung der Phosphorbronze (S. 670).

Kupferphosphat.

Kupferphosphat $Cu_3(PO_4)_2 + 3H_2O$ erhält man durch Fällung eines löslichen Kupfersalzes mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium als blaugrünes Pulver. Einige Kupferphosphate von anderer Zusammensetzung kommen im Mineralreiche krystallisirt vor: der Libethenit, Phosphorocalcit, Trombolith. Der Olivenit ist eine Verbindung von phosphorsaurem Kupfer mit arsensaurem Kupfer.

Arsenigsaures Kupfer.

Arsenigsaures Kupfer $HCuAsO_3$ scheidet sich als grüner Niederschlag ab, wenn man die Lösung eines Kupfersalzes mit arsenigsaurem Kalium oder Natrium vermischt. Es kommt unter dem Namen Scheele'sches Grün in den Handel und wird in der Ölmalerei gebraucht.

Acetylenkupfer.

Ein Carbid des Kupfers, das Acetylenkupfer, wird durch Fällen ammoniakalischer Kupferoxydullösung mit Acetylengas erhalten (S. 414, 418, 678). Ganz frisch dargestellt und rasch im Vakuum getrocknet ist es explosiv und entspricht je nach den Darstellungsbedingungen der Formel $Cu-C\equiv C-H$ oder der Formel $Cu-C\equiv C-Cu$. An der Luft ist es sehr leicht veränderlich und geht in polymere Produkte über, welche nicht sehr explosiv sind. Erhitzt man Kupferpulver oder besser Kupferoxydul im Acetylengasstrome auf 230°, so geht es unter außerordentlich starker Volumzunahme in ein hellbraunes Produkt über, welches nicht die mindesten explosiven Eigenschaften besitzt (Erdmann und Köthner).

Basisch-kohlensaures Kupfer.

Basisches Cuprikarbonat (basisch-kohlensaures Kupferoxyd) $CO(O-Cu-OH)_2$. Ein neutrales Salz des Kupfers mit Kohlensäure konnte bisher nicht dargestellt werden. Basisch-kohlensaures Kupfer $CO(O-Cu-OH)_2$, bildet ein am Ural und Altai vorkommendes Mineral: den Malachit, welcher im klinorhombischen Systeme krystallisirt, aber meist faserige und derbe Massen von schön smaragdgrüner Farbe darstellt und zu Schmuckgegenständen: Vasen, Dosen u. s. w. vielfach verarbeitet wird. In Sibirien findet sich der Malachit in so großer Menge, daß er dort als Kupfererz zur Ausbringung des Kupfers verwendet wird.

Malachit.

Künstlich erhält man basisch-kohlensaures Kupfer durch Fällung erwärmter Lösungen eines löslichen Kupfersalzes mit kohlensaurem Kalium oder Natrium in Gestalt eines hellblaugrünen Niederschlages (Mineralgrün). Durch Kochen mit Wasser wird es unter Verlust seines Wassergehaltes schwarzbraun.

Ein anderes basisches Kupferkarbonat ist der Kupferlasur:

$$\begin{array}{l} CO\lt^{O-CuOH}_{O} \\ \qquad\quad >Cu \\ CO\lt^{O}_{O-CuOH} \end{array},$$

ein in tief lasurblauen Krystallen des klinorhombischen Systems, oder ebenso gefärbten derben Massen vorkommendes Mineral. Es findet unter dem Namen Bergblau als Malerfarbe Anwendung. Es kann künstlich dargestellt werden, indem man salpetersaures Kupfer mit Kreide und wenig Wasser in Glasröhren einschmilzt und längere Zeit sich selbst überläßt.

Bergblau.

Kupfercyanür.

Kupfercyanür $CuCN$ bildet sich als weißer käsiger Niederschlag unter Cyangasentwickelung beim Eintropfen von Cyankaliumlösung in Kupfervitriollösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung:

$$4KCN + 2CuSO_4 = 2CuCN + (CN)_2 + 2K_2SO_4;$$

es ist in überschüssigem Cyankalium leicht löslich. In weißen Krystallen erhält man das Kupfercyanür synthetisch neben metallischem Kupfer beim Erhitzen von Kupferacetat mit dem doppelten Gewichte konzentrirten Ammoniaks im Autoklaven auf 180 bis 185° (Wittenet).

Kupfer und Silicium.

Im elektrischen Ofen läßt sich Kupfer und Silicium leicht zu einem stahlgrauen Kupfersilicid Cu_2Si zusammenschmelzen, welches

in Nadeln vom specifischen Gewicht 6,9 krystallisirt; ein anderes Kupfersilicid Cu_2Si_3 ist durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit Sand und Kohle im elektrischen Ofen als bläulichweifse metallische Masse vom specifischen Gewicht 4,25 erhalten worden. Cuprosilikat ist ein rotes, Cuprisilikat ein grünes Glas; ersteres wird technisch verwendet (Überfangglas), letzteres bildet den Dioptas oder Kupfersmaragd, ein sehr seltenes, in Sibirien vorkommendes, in smaragdgrünen Rhomboedern krystallisirendes Mineral, und den Kieselmalachit, ein derbes Mineral.

Verwendung der Kupferverbindungen.

Kupfersalze finden eine recht vielseitige Verwendung; zum Teil sind sie selbst Farbstoffe, zum Teil dienen sie als Sauerstoffüberträger (z. B. bei der Darstellung des Methylvioletts) sowie als Fixirmittel für substantive Baumwollfarben, welche durch Nachkupfern auf der Faser an Lichtechtheit und zum Teil auch an Nuance gewinnen. Ferner dienen lösliche Kupfersalze zum Beizen des Getreides und zur Vertilgung von Parasiten und Schmarotzern auf Nutzpflanzen.

Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Zinngruppe.

Abscheidung des Zinns,

Die Sulfüre dieser Metalle sind alle braun bis schwarz und werden, im Gegensatze zu den Schwefelverbindungen des Quecksilbers und der Edelmetalle, durch Salpetersäure leicht zersetzt. Das Zinn geht dabei in unlösliche Zinnsäure über, während Wismut, Silber und Kupfer leicht und vollständig in Lösung gehen, das Blei aber unvollständig, indem ein Teil sich als unlösliches Bleisulfat abscheidet. Das Zinn ist aber von allen anderen Metallen dieser Gruppe dadurch scharf unterschieden, dafs es aufser dem dunkelbraunen Sulfür SnS ein hellgelbes Sulfid SnS_2 liefert, welches sich als Sulfosäure verhält und daher in Schwefelammonium leicht löslich ist. Man fällt es aus dieser Lösung durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure und bringt das beim Rösten hinterbleibende Zinndioxyd zur Wägung. Zur Erkennung des Zinns können auch die reduzirenden Eigenschaften des Zinnchlorürs dienen (vgl. S. 556, 559). Die Bleisalze zeichnen sich durch ihren süfslichen Geschmack und durch die Fällbarkeit mit Schwefelsäure und mit Chromsäure aus, wodurch sie sich den alkalischen Erden nähern; zur quantitativen Bestimmung dient mit Vorliebe das in Wasser sehr schwer lösliche, in Alkohol sowie in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Bleisulfat. Wismut ist durch seine Fällbarkeit aus seinen nicht allzu viel freie Mineralsäure enthaltenden Lösungen durch Wasser ausgezeichnet. Am besten dampft man die salpetersaure Lösung zur Trockne und nimmt mit wenig Wasser auf: bei Gegenwart von Wismut trübt sich diese konzentrirte Lösung auf Zugabe von mehr Wasser entweder ohne weiteres, oder doch wenn man etwas Chlorammoniumlösung zufügt; es fällt dann alles Wismut als Oxychlorid $BiOCl$. Von dem Blei unterscheidet sich das Wismut noch durch die Unlöslichkeit seines Hydroxyds in Alkalilauge und durch die Sprödigkeit des bei der Reduktion auf Kohle vor dem Lötrohre erhaltenen Metallkornes; mit Formaldehydlösung und 10 prozentiger Natronlauge läfst sich das Wismut aus seinen Lösungen quantitativ als Metall zur Abscheidung bringen (Vanino und Treubert). Die Silbersalze sind durch die Fällbarkeit ihrer Lösungen durch Salzsäure sowie durch die Eigenschaften des Silberchromats (S. 666) scharf charakterisirt; das Chlorsilber dient auch allgemein zur quantitativen

Bleies, Wismuts, Silbers.

Abscheidung des Silbers,

Bestimmung des Silbers. Um jede Verwechslung mit anderen schwer löslichen Chloriden (Quecksilberchlorür, Thalliumchlorür, Kupferchlorür, Antimonoxychlorid, Wismutoxychlorid) auszuschliefsen, kocht man das Chlorsilber mit verdünnter Salpetersäure, wobei es ganz unverändert bleibt, digerirt es mit Ammoniak, wobei es leicht in Lösung geht, und fällt es aus dieser Lösung mit Salpetersäure als unverändertes Chlorsilber oder mit Jodkalium als gelbes Jodsilber heraus. Die **Kupfersalze** verraten sich schon in sehr kleiner Menge durch die beim Übersättigen mit Ammoniak auftretende intensive Blaufärbung, welche auf Zusatz von Cyankalium verschwindet. Aus der so entfärbten Lösung ist das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht mehr fällbar, was man zur Scheidung des Kupfers vom **Cadmium** benutzt. Aber auch mit dem Zink, dem Nickel, dem Kobalt hat das Kupfer so mannigfache Analogien, dafs seine scharfe Trennung von anderen Metallen keineswegs immer eine einfache Aufgabe ist.

Cadmiums,

Kupfers.

Eine gute Methode zur quantitativen Bestimmung des **Kupfers** liefert die Fällung ammoniakalischer Kupfersalzlösungen durch Acetylen; auch die Trennung des Kupfers vom Zink verläuft quantitativ, wenn zu der Mischung beider Salze vor der Ausfällung schweflige Säure zugegeben wird; Zinksalze werden weder durch Acetylen gefällt, noch bei der Fällung des Kupfers mitgerissen (**Söderbaum**).

VII. Gruppe:

Gruppe der Edelmetalle

und ihrer Begleiter.

Hauptgruppe:	*Nebengruppe:*
Gold	Osmium
Platin	Ruthenium
Iridium	Tellur.
Rhodium	
Palladium.	

Die Edelmetalle Gold und Platin verbinden mit einem rein metallischen Charakter, hohem Metallglanze, mit Hämmerbarkeit, Schweifsbarkeit, hervorragend hohem specifischem Gewicht und aufserordentlich niedriger specifischer Wärme eine so grofse Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse, wie wir sie in ähnlicher Weise sonst nur bei einigen Metalloiden (Graphit, Silicium) finden. Vor allen Elementen sind sie durch Unveränderlichkeit an der Luft und im Feuer ausgezeichnet; bei keiner Temperatur wirkt Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff oder Wasserdampf chemisch auf diese Edelmetalle ein. Bei sechs weiteren, sehr seltenen Elementen, die sich in ihrem Vorkommen und bis zu einem gewissen Grade auch in ihren Eigenschaften eng an das Gold und Platin anschliefsen, dem Iridium, Rhodium, Palladium, Osmium, Ruthenium und Tellur, finden sich diese Kriterien der Edelmetalle in mehr oder weniger reinem Grade ausgeprägt. Das Iridium und das Rhodium, gegen Säuren und gegen Halogene noch widerstands-

fähiger als das Gold und das Platin, zeigen einen so aufserordentlich hohen Schmelzpunkt, dafs die Möglichkeit, diese Metalle technisch zu verarbeiten, dadurch sehr stark verringert wird; Osmium und Ruthenium sind bei Luftabschlufs noch feuerbeständiger, nähern sich aber den Metalloiden auch darin, dafs sie nur im kompakten Zustande den atmosphärischen Einflüssen widerstehen, beim Erhitzen an der Luft leicht verbrennen und dabei in äufserst flüchtige sauerstoffreiche Oxyde von saurem Charakter übergehen. Das Tellur teilt mit dem Osmium und dem Ruthenium die leichte Oxydirbarkeit, liefert aber auch eine flüchtige Wasserstoffverbindung und vervollständigt dadurch die Brücke, welche über die Nebengruppe der Edelmetalle zu den Metalloiden, und zwar speciell zum Schwefel und zum Arsen zu führen scheint. Das Palladium endlich nähert sich in seiner Unbeständigkeit gegen Mineralsäuren dem Silber; wie dieses ist es in Salpetersäure leicht löslich und beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt flüchtig.

Gold, Au.

Synonyma: Χρύσος (chrysos); Aurum (lat.); Sol (alchemistisch); Or (franz.); Золото (soloto, russ.).

Atomgewicht Au = 195,74. Schmelzpunkt 1075°, Erstarrungspunkt 1067°. Specifisches Gewicht 19,33 bei $17^1/_2$°. Ein- und dreiwertig.

Vorkommen.

Das Gold kommt meist gediegen in der Natur vor; es begleitet, wenn auch nur in sehr kleinen Mengen, häufig den Quarz. Ein Quarz, welcher ein bläulichweifses Aussehen zeigt, gilt im allgemeinen als goldfrei, während die gelblich gefärbten, mit Eisenhydroxyd durchwachsenen Quarzadern unter Umständen einen geringen Goldgehalt erwarten lassen. Gröfsere Flittern oder Krystalle von Gold finden sich am Quarz mit Vorliebe an verwitterte Pyritkrystalle angewachsen, so dafs die Vermutung nahe liegt, dafs das Gold ursprünglich in Form einer Verbindung vorhanden war und erst durch Schwefeleisen oder Ferrosulfat metallisch niedergeschlagen wurde. Bei der Zertrümmerung der Quarzmassen durch geologische Vorgänge gelangt das Gold in die Geröllmassen, Kiese und Flufssande, wo es sich infolge seiner hervorragenden Schweifsbarkeit häufig zu gröfseren Klümpchen zusammenballt und vermöge seines ungemein hohen specifischen Gewichtes kurzer Hand zu Boden fällt und sich so bei der Einwirkung des Wassers in mechanischer Weise bereits von den Hauptmassen des begleitenden Gebirges trennt, die von den Bergströmen viel weiter in die Ebene hinausbefördert werden. Ein ganz geringer Teil des Goldes, durch das Wasser vermöge seines Salzgehaltes gelöst, scheint freilich diesen Weg mitzumachen und findet sich schliefslich in gelöster Form im Meerwasser wieder, soweit nicht unterwegs reduzirende Einflüsse die Wiederabscheidung metallischen Goldes veranlafsten, wodurch ein

Wachsen im Schwemmsande vorhandener Goldkrystalle durch nachträglichen Ansatz ermöglicht wurde. Auch unsere deutschen Gebirge enthalten Gold und der Sand z. B. aller von den Alpen kommenden Flüsse ist goldhaltig; am Rhein, an der Schwarza (Thüringen), an der Donau, der Isar, dem Inn hat man gelegentlich Gold aus diesem Sande gewonnen, aber die Arbeit liefert hier nur einen kärglichen Lohn, der zu unseren verhältnismäſsig hohen Arbeitslöhnen meist in keinem Verhältnis steht. Die wichtigsten und reichhaltigsten Lager von gediegenem Golde an primärer oder sekundärer Lagerstätte befinden sich in Transvaal, in Australien, in Sibirien (am Ural und Altai) und in Alaska; auch in Südamerika und in Kalifornien ist viel gediegenes Gold gewonnen worden. Auſser in freiem Zustande, kommt das Gold auch in Verbindungen und Legirungen vor, so namentlich als Tellurgold in Ungarn und Siebenbürgen, und mit Silber und Palladium legirt in Brasilien. In geringeren Mengen kommt es sehr verbreitet im Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies, Arsenkies vor und geht bei der hüttenmännischen Verarbeitung dieser Schwefelmetalle in das Blei oder Kupfer, dann bei der Reinigung der unedlen Metalle in das daraus abgeschiedene Silber über. Daher enthalten alle älteren Silbergeräte und namentlich alle älteren Silbermünzen Gold und Platin, wie überhaupt alles im Verkehr befindliche Silber, welches nicht aus Scheidereien stammt. Gold und Platin werden in den Münzscheidereien durch Behandlung des alten verarbeiteten Silbers mit heiſser konzentrirter Schwefelsäure als sogenanntes Scheidegold, welches dabei ungelöst bleibt, abgeschieden, während Silber und Kupfer als schwefelsaure Salze in Lösung gehen (vergl. S. 657). Die Arsenikabbrände sind mitunter so goldreich, daſs sie eine Verarbeitung für sich nur um des Goldes willen lohnend erscheinen lassen (z. B. in Schlesien).

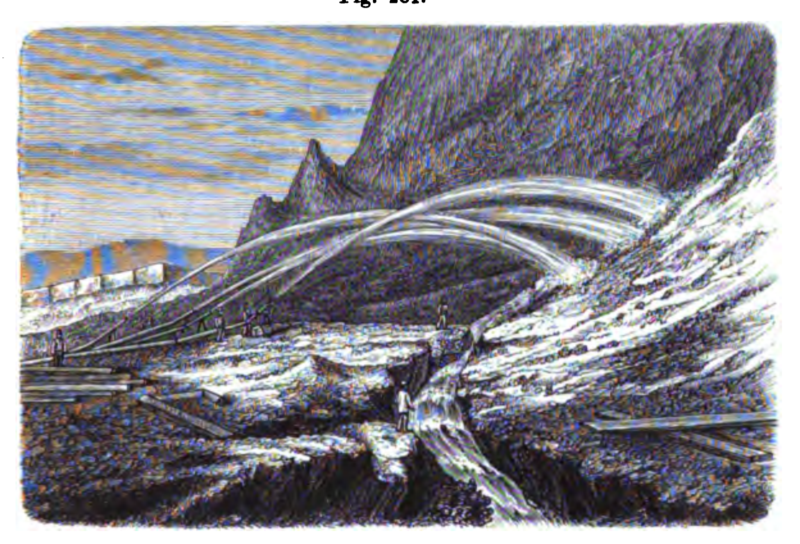
Gewinnung.

Zur Gewinnung des Goldes wird goldhaltiger Quarz gefördert, gebrochen, auf Mahlgängen in staubfeines Pulver verwandelt und mit Wasser geschlämmt. Zweckmäſsig setzt man bei dem Mahlen Quecksilber hinzu (Amalgamationsverfahren), welches das fein verteilte, sich aus Wasser nur langsam zu Boden setzende Gold leichter aufnimmt, namentlich wenn man durch Zugabe von etwas Natriumamalgam (vergl. S. 503 und 552) dafür sorgt, daſs sich auf dem Quecksilber keine Oxydhaut bilden kann. Nach dem Abdestilliren des Quecksilbers hinterbleibt das Rohgold. Dieselben Verfahren lassen sich auch verwenden, wo sich das Gold an sekundärer Lagerstätte befindet; in diesem Falle hat die Natur bereits vorgearbeitet und die Gewinnung des Edelmetalles erleichtert. Beistehende Figur 281 zeigt, wie man in Kalifornien mit Hülfe starker Wasserstrahlen die goldführenden Schichten früher in sehr primitiver Weise bearbeitete; jetzt bedient man sich überall besonderer Goldwaschmaschinen, die je nach der Natur des Materials eine sehr verschiedene Konstruktion zeigen. Das Amalgamationsverfahren leitet schon zu den rein chemischen Methoden der Goldextraktion hinüber, welche eine immer steigende Bedeutung erlangen und bereits die Gewinnung groſser Goldmengen aus solchen Materialien ermöglicht haben, welche entweder bei der mechanischen Wäscherei und beim Quecksilberverfahren überhaupt keine lohnende Ausbeute liefern, oder nach einer derartigen Behandlung noch Gold

in feiner Verteilung zurückhalten, welches nur durch Überführung in lösliche Goldverbindungen gewonnen werden kann. Es kommen im wesentlichen zwei derartige Methoden in Betracht: das Chlorirungsverfahren und das Cyankaliumverfahren. Das erstere Verfahren, welches namentlich für arsenhaltige Golderze Verwendung findet, beruht auf dem Principe, das abgeröstete Material der Einwirkung von Chlorgas oder Chlorwasser auszusetzen, was in verschiedenartiger Weise geschehen kann (Prozefs von Plattner, Méars, Newbury-Vautin, Cassel, Pollock, Munktell). Beim Auslaugen geht Goldchlorid in Lösung; metallisches Gold kann man aus dieser Lauge in sehr verschiedenartiger Weise abscheiden, z. B. durch Eisenvitriolzusatz oder durch Filtriren über eine hohe Lage Holzkohle. Die Holzkohle hält aus Goldlösungen, wie schon Rumford im Anfange dieses Jahrhunderts beobachtete, sämtliches Gold zurück und nimmt dabei eine

Chlorirungsverfahren.

Fig. 281.



Bearbeitung goldführender Schichten mit starken Wasserstrahlen.

braune Farbe an. Schliefslich verbrennt man die Kohle und behält das Gold im Rückstande. Das Cyankaliumverfahren beruht auf der Thatsache, dafs metallisches Gold in feiner Verteilung durch Cyankaliumlösung aufgenommen wird. Der Cyanidprozefs gestattet, das in äufserst feiner Verteilung in den Spalten der Pyritkrystalle enthaltene Gold zu lösen, welches sich bei jedem anderen Verfahren der Gewinnung entzieht. Besondere Erfolge hat der Cyanidprozefs in Transvaal, wo die Goldproduktion durch den Import von Cyankalium etwa um die Hälfte des früheren Betrages gestiegen ist; er wird aber auch anderweitig angewandt, z. B. im Ural. Aus der Cyankaliumlösung scheidet man das Gold entweder durch Zinkspäne metallisch ab, oder man schlägt es elektrolytisch auf Bleiplatten nieder, die dann dem Treibherd (S. 644) übergeben werden.

Cyankaliumverfahren.

Das Rohgold, gleichgültig, ob es direkt den Wäschereien entstammt, aus dem Amalgam oder auf dem Treibherde gewonnen ist, ein Nebenprodukt der elektrolytischen Kupfer- oder Silbergewinnung (aus dem Anodenschlamme) darstellt oder nach der älteren Methode mit konzentrirter Schwefelsäure als

Reindarstellung.

Scheidegold im Rückstande geblieben ist, enthält noch eine Anzahl von Verunreinigungen, unter denen namentlich Platin, Palladium, Silber, Rhodium, Tellur zu erwähnen sind. Hier und da reinigt man noch das Gold auf trockenem Wege durch langes Schmelzen mit Salpeter, wobei schliefslich alles Platin in Lösung gehen soll; zuverlässige Resultate liefert aber nur die Lösung des Goldes durch Königswasser, welche meist in Glaskolben in Portionen von je 1 kg Rohgold ausgeführt wird. Chlorsilber, Rhodiummetall, Zinnsäure, Sand und andere Verunreinigungen bleiben zurück; aus der Chlorgoldlösung wird das Gold mit Eisenchlorür gefällt. Aus dem Filtrate gewinnt man die übrigen Edelmetalle, soweit sie mit dem Golde in Lösung gegangen waren, durch Ausfällen mit metallischem Eisen. Das pulverförmige Gold wird eingeschmolzen und kommt in kleinen Barren in den Handel, bei denen ein Feingoldgehalt von 99,98 bis 99,99 Prozent garantirt werden kann.

Eigenschaften.

Das Gold besitzt im kompakten Zustande eine charakteristisch gelbe Farbe, ausgezeichneten Glanz, einen hohen Grad von Polirfähigkeit, ist ziemlich weich und von allen bekannten Metallen das geschmeidigste. Es ist zu Blättchen auszuschlagen, deren Dicke nur 0,1 μ (vergl. S. 4) beträgt [1]) und die Licht mit grüner Farbe durchlassen (Blattgold); es läfst sich ferner zu so feinen Drähten ausziehen, dafs ein 146 m langer feinster Golddraht nur 6 cg wiegt. Das Gold ist strengflüssig, aber viel weniger wie Platin. Es schmilzt etwas schwerer wie Kupfer, über seinen Schmelzpunkt aber erhitzt, verflüchtigt es sich merklich.

Es kann in Würfeln oder Oktaedern krystallisirt erhalten werden, wenn man es geschmolzen langsam abkühlen läfst. Im fein verteilten Zustande stellt es ein braunes Pulver dar.

Kolloidales Gold.

Gold kann auch in nichtmetallischer, wasserlöslicher Form (als ein „Hydrosol“, S. 658) erhalten werden, indem man das Metall durch starke elektrische Ladung unter Wasser verstäubt (Bredig), oder indem man eine verdünnte, schwach alkalisch gemachte Goldchloridlösung mit Formaldehyd reduzirt und die in einer solchen Lösung enthaltenen Fremdkörper durch Dialyse (S. 464) entfernt (Zsigmondy). Eine Mischung von kolloidalem Gold mit kolloidaler Zinnsäure in wechselnden Mengen ist der Cassius'sche Goldpurpur, welcher in der Porzellan- und Glasmalerei zur Erzeugung roter Farben sowie zur Darstellung des Goldrubinglases Anwendung findet. Er stellt ein violettfarbenes Pulver dar und wird durch Fällung der Goldchloridlösung mittels Zinnchlorür, oder durch Behandlung einer Legirung von Gold, Zinn und Silber mit Salpetersäure dargestellt.

Goldpurpur.

Das Gold hat zum Sauerstoff nur sehr geringe Affinität, es verbindet sich bei keiner Temperatur direkt damit und vermag auch das Wasser nicht zu zersetzen. Wenn es rein ist, verändert es sich an der Luft in keiner Weise; es wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure und Schwefelsäure angegriffen, von Königswasser aber leicht zu Chlorid gelöst. Von Chlor und Brom wird es schon in der Kälte lebhaft angegriffen, daher auch von Salzsäure bei Gegenwart von Mangansuperoxyd aufgelöst. Auch von Flufssäure und schmel-

[1]) Unter besonderen Kautelen erhielt Faraday sogar Goldblättchen von nur 5 mμ Dicke (vergl. Beilage II und S. 18).

zenden Alkalien wird es nicht angegriffen. Blattgold löst sich bei Gegenwart von Wasser oder auch von Äther im zugeschmolzenen Rohre mit Jod erhitzt zu Goldjodür auf. Auch durch bloſse Einwirkung der Sonnenstrahlen erfolgt diese Lösung bei Gegenwart von Äther.

Geschichtliches und Statistisches.

Das Gold ist bereits seit den ältesten Zeiten bekannt, ist aber erst seit der Mitte des 19. Jahrhunderts in solchen Mengen produzirt worden, daſs es ein allgemeines Verbrauchsmetall und die Grundlage unserer Geldwährung werden konnte. Im Jahre 1848 wurden die Goldlager von Kalifornien entdeckt, welche an Reichtum alle früher bekannten Goldfundstätten zusammengenommen weit übertrafen; die Gesamtausbeute an Gold erreichte in Kalifornien bis 1893 einen Wert von 5240 Millionen Mark, wobei sich die merkwürdige Thatsache ergab, daſs trotz des groſsen Angebotes der Kaufwert des Goldes durchaus keinen Rückgang erlitt. Gegenwärtig ist die Produktion in Kalifornien zurückgegangen und beträgt, da die neuen chemischen Extraktionsverfahren dort nur schwierig Eingang finden und die anfangs zutage liegenden groben Goldvorkommnisse im Laufe der letzten 50 Jahre natürlich ausgebeutet sind, nur etwa 50 Millionen Mark jährlich. Dafür sind andere Goldproduktionsstätten in den Vordergrund getreten, wie sich aus folgender Tabelle ergiebt.

Jährliche Goldausbeute in Tonnen.

Jahr	Australien	Transvaal
1890	125	14
1894	174	64
1895	180	78.

Die von Australien und Transvaal zusammen im Jahre 1895 produzirte Goldmenge entspricht also einem Werte von fast 710 Millionen Mark, so daſs der Ertrag von Kalifornien gegen die neuen Goldländer sehr zurücktritt, zumal wenn man bedenkt, daſs die Hauptfortschritte bezüglich der chemischen Goldextraktion in Transvaal erst seit dem Jahre 1895 gemacht worden sind. Auch die Produktion von Sibirien, der Ruſsland seine groſsen Goldvorräte und seine im Jahre 1897 eingeführte Goldwährung verdankt, dürfte diejenige von Kalifornien bereits überflügelt haben und ist bei den dort üblichen sehr niedrigen Arbeitslöhnen noch einer groſsen Entwickelung fähig, da die dortigen Goldfelder zwar nicht sehr reich sind, aber in einer Ausdehnung von vielen Quadratkilometern bei fleiſsiger Arbeit eine gleichmäſsige Rente abwerfen müssen und in endlicher Zeit nicht erschöpft werden können. Im Januar 1897 wurden endlich am Klondykefluſs in Alaska (Nordwestamerika) groſse Goldfunde gemacht; in den drei Sommermonaten des Jahres 1897 erreichte die Ausbeute den Wert von etwa 80 Millionen Mark. Das Verhältnis der jährlichen Gesamtproduktion an Gold zu der jährlichen Gesamtproduktion an Silber ergiebt sich aus nachstehender Tabelle.

Weltproduktion an Gold und Silber im jährlichen Durchschnitt (in Tonnen zu 1000 kg).

Jahr	Gold	Silber
1800/50	23	645
1851/80	187	1450
1881/90	160	3080
1891/95	235	4730
1896/98	gegen 400	ca. 5000.

Legirungen.

Gold legirt sich leicht mit Zink, Cadmium, Quecksilber, Zinn, Blei, Kupfer, Silber. Die Legirungen mit Cadmium sind durch eine grüne Farbe ausgezeichnet; ein Goldamalgam $Au_2 Hg_3$ kommt krystallisirt in Kalifornien vor. Technische Bedeutung besitzen namentlich die Legirungen des Goldes mit Kupfer (Rotgold) und mit Silber (Gelbgold, Elektrum), denen man bisweilen zur Erzielung eines grünlichen Tones noch Cadmium zusetzt. Namentlich ein Zusatz von Kupfer zum Golde macht das ungemein weiche Edelmetall härter und daher gegen mechanische Abnutzung widerstandsfähiger, ohne doch, wenn er sich in mäfsigen Grenzen hält, die wertvollen Eigenschaften des Goldes sehr erheblich zu beeinträchtigen. So zeigt z. B. die als edelstes Gebrauchsmetall verwendete Legirung von 90 Prozent Gold mit 10 Prozent Kupfer noch fast vollkommen unverändert die schöne Farbe, den hohen Glanz und die hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische und chemische Einflüsse, welche das reine Edelmetall auszeichnet; ihr kommt auch noch der warme Griff (sehr niedrige specifische Wärme) zu, welcher goldene Gebrauchsgegenstände für das Gefühl so einschmeichelnd und angenehm macht. Bei den ordinären Schmuckgegenständen, die neben Gold viel unedles Metall enthalten, gehen freilich diese wertvollen Eigenschaften gröfstenteils verloren.

Verwendung.

Früher wurde die Hauptmenge des gewonnenen Goldes zu Münzzwecken verbraucht, und auch jetzt ist dies noch eine der wichtigsten Verwendungen des edlen Metalles. Bezüglich der Goldmengen, welche einerseits für die Münze, andererseits für industrielle Zwecke benutzt werden, ist jedoch in der letzten Hälfte des 19. Jahrhunderts eine sehr bemerkenswerte Verschiebung eingetreten, wie aus folgenden Vergleichszahlen ersichtlich wird.

Verbrauch an Gold für Münzzwecke und für Industriezwecke.

Jahr	Münze	Industrie
1831/50	42 Tonnen	19 Tonnen
1851/70	32 „	32 „
1871/80	73 „	41 „
1881/85	23 „	70 „

Mit der gewaltigen Produktionssteigerung in den letzten Jahren (auf ca. 400 Tonnen, vgl. vorige Seite) hat freilich der industrielle Konsum nicht Schritt gehalten, da die wertvollen Eigenschaften des reinen Goldes gegenüber den ordinären Goldlegirungen noch nicht genügend bekannt sind. Immerhin wird gerade durch den namhaften Bedarf an Gold für die Zwecke der Industrie und Goldschmiedekunst (100 bis 120 Tonnen im Jahre) ein gleichmäfsiger Kaufwert der Goldmünzen gewährleistet. Eine staatliche Garantie für diesen gleichmäfsigen Kaufwert liegt in der seit 1873 in Deutschland eingeführten Goldwährung, da die Münze durch Reichsgesetz verpflichtet ist, jedes beliebige Quantum Feingold zum Preise von 2784 Mark pro Kilogramm anzunehmen oder gegen eine Gebühr von 6 Mark daraus für 2790 Mark Reichsmünze zu prägen. Von anderen Ländern hat England seit 1816, Rufsland seit 1897 die reine Goldwährung. Auch in Frankreich, Ungarn und den Vereinigten Staaten von Amerika wird viel Gold ausgeprägt. Die Goldmünzen aller Kulturstaaten mit Ausnahme Englands haben den gleichen Feingoldgehalt von 900/1000; unsere Goldmünzen bestehen aus 90 Prozent Gold und 10 Prozent Kupfer. Die Goldwährung bedeutet einen aufserordentlichen

Goldwährung.

Fortschritt in dem Zahlungsmodus gegenüber dem früher vielfach üblichen Eintausche von Waren gegen weniger edle Metalle; denn 364 g Feingold haben dieselbe Kaufkraft (1000 Mark) wie 12½ kg Silber oder 1000 kg Kupfer.

Gewicht der deutschen Geldstücke.

Zahl	Pfennigstücke	Gewicht	Zahl	Markstücke	Gewicht
1	Ein (Kupfer) . . .	2 g	9	Ein (Silber) . . .	50 g
3	Zwei „ . . .	10 „	9	Zwei „ . . .	100 „
2	Fünf (Nickel) . .	5 „	9	Fünf „ . . .	250 „
1	Zehn „ . .	4 „	1	Fünf (Gold) . . .	2 „
9	Zwanzig (Silber) .	10 „	1	Zehn „ . . .	4 „
9	Fünfzig „ .	25 „	1	Zwanzig „ . . .	8 „

Vergoldung.

In der Industrie wird das Gold aufser zu Schmucksachen auch sehr vielfach zur Herstellung von Goldüberzügen verwandt, welche auf dem verschiedenartigsten Material hergestellt werden und den betreffenden Gegenständen nicht nur das schöne Aussehen, sondern auch bis zu einem gewissen Grade die Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse verleihen, welche den echten Goldwaren eigen ist. Nicht nur Schmucksachen, sondern auch Präcisionsinstrumente aus unedlem Metall werden daher vielfach vergoldet. Aufser der Goldplattirung, durch welche ein relativ dicker Überzug auf anderem Metalle erzeugt wird, kommen die älteren Methoden der Vergoldung (Vergoldung durch Blattgold, Feuervergoldung durch Auftragen von Goldamalgam und nachfolgendes Erhitzen, kalte Vergoldung durch Einreiben mit fein verteiltem Golde oder mit ätherischer Goldchloridlösung) kaum mehr in Betracht gegenüber der wichtigen und rationellen Methode der galvanischen Vergoldung. Diese beruht auf dem Princip, den zu vergoldenden Metallgegenstand als Kathode in ein Goldcyanidcyankalium enthaltendes Bad einzutauchen, in welchem als Anode ein Goldblech benutzt wird.

Porzellanvergoldung.

Sehr erhebliche Mengen von Gold (rund 3000 kg im Jahre) finden auch zur Vergoldung von Porzellan und Glas Verwendung, und zwar in Form von Glanzgold oder von Polirgold. Dies sind sehr eigentümliche schwefelhaltige organische Goldverbindungen, welche im Jahre 1830 von Kuehn in Meifsen entdeckt worden sind; ihre Darstellung blieb lange ein Geheimnis. Sie haben die Eigentümlichkeit, beim Erhitzen zu schmelzen und bei hoher Temperatur ohne kohligen Rückstand zu verdunsten, wobei das Gold in Form eines glänzenden Überzuges auf dem Porzellan hinterbleibt (vgl. auch S. 699).

Verwendung in der Medizin, Photographie und Glastechnik.

Zu arzneilichen Zwecken finden Gold und Goldsalze kaum mehr Anwendung; Reste des früheren Glaubens an die wunderthätige Heilwirkung des Goldes und der Bestrebungen zur Herstellung eines „*Aurum potabile*" sind das in Arzneischränken als Seltenheit zu findende Goldchloridchlornatrium und das noch in gröfseren Quantitäten konsumirte „Danziger Goldwasser". Auch die Sitte des Vergoldens oder Versilberns der Pillen ist in ihren Anfängen auf alchemistische Vorstellungen von dem Stein der Weisen zurückzuführen, der alle menschlichen Krankheiten heilt und gleichzeitig alle unedlen („kranken") Metalle in edle Metalle überführt. Goldsalze finden Anwendung in der Photographie zum Tonen der Bilder; in der Färberei könnten bei der grofsen Färbekraft des Goldes Goldsalze ebenfalls recht wohl Verwendung finden, wenn der Preis nicht ein Hindernis bildete. In der That dient bei der Glasfärberei seit Kunkel das Gold an Stelle des Kupfers zur Erzeugung von Silikaten in hervorragend schöner roter Nuance.

Goldoxyde, Goldhydroxyde.

Goldoxydul Au_2O ist ein braunviolettes Pulver, welches durch Salzsäure in metallisches Gold und lösliches Goldchlorid zerlegt wird; auch Goldoxyd Au_2O_3 ist ein ziemlich unbeständiges, schwarzbraunes Pulver. Beide Oxyde werden durch Erhitzen der entsprechenden Hydroxyde auf 100 bis 200° erhalten. Das Goldhydroxydul $AuOH$ fällt aus eiskalten, durch wässerige schweflige Säure entfärbten Goldsalzlösungen mit Kalilauge als dunkelvioletter, in kaltem Wasser mit indigoblauer Farbe löslicher Niederschlag. Goldhydroxyd $Au(OH)_3$ hinterbleibt beim Behandeln des durch Kochen von Goldchlorid mit Magnesia erhaltenen braunen Niederschlages mit Salpetersäure als gelbrotes Pulver.

Aurate. Kaliumaurat.

Goldoxyd und Goldhydroxyd lösen sich in Alkalien zu den sogenannten goldsauren Salzen oder Auraten. Dieselben sind nach der Formel AuO_2M (wobei M ein einwertiges Metall bedeutet) zusammengesetzt und leiten sich von einer hypothetischen Metagoldsäure $AuO{-}OH$ ab. Kaliumaurat $AuO{-}OK + 3H_2O$ krystallisirt aus der Lösung von Goldoxyd in Kalilauge in hellgelben Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Die Lösungen reagiren alkalisch; durch mehrere Metallsalze werden aus ihnen unlösliche Aurate gefällt.

Gold und Stickstoff.

Knallgold AuN_2H_3 oder $HN{=}Au{-}NH_2$ bildet sich neben anderen Goldstickstoffverbindungen beim Fällen von Goldsalzen mit Ammoniak und wird am besten durch Einwirkung von Ammoniak auf Goldhydroxyd dargestellt. Es bildet ein olivengrünes Pulver und explodirt durch Stoſs, Reibung oder Erhitzen mit groſser Gewalt.

Schwefelgold.

Durch Zersetzung von Chlorgold mit Schwefelwasserstoffgas in der Kälte bildet sich Schwefelgold als ein braunschwarzer Niederschlag von nicht ganz konstanter Zusammensetzung; es ist in Schwefelnatrium leicht löslich, beim Verdunsten dieser Lösung im Vakuum erhält man ein Doppelsalz des einwertigen Goldes von der Zusammensetzung $Au_2S + Na_2S + 8H_2O$.

Goldchlorür.

Goldchlorür $AuCl$ entsteht beim Erhitzen von Goldchlorid im Kohlendioxydstrom auf 185° und stellt ein schmutzigweiſses, in Wasser unlösliches Pulver dar. Beim Glühen zerfällt es in seine Elemente. Mit Wasser gekocht, zersetzt es sich in Chlorid und Metall.

Goldchlorid.

Goldchlorid $AuCl_3$ bildet sich bei der Einwirkung von Chlorgas auf Goldpulver bei 200°. Es ist eine zerflieſsliche, gelbbraune Masse, die in Wasser und auch in Alkohol und Äther mit charakteristischer gelbroter Farbe löslich ist. Die wässerige Lösung enthält die zweibasische Säure H_2AuCl_3O, deren Silbersalz die Zusammensetzung Ag_2AuCl_3O besitzt.

Goldchlorid-chlorwasserstoffsäure.

Wird die Auflösung des Goldes in Königswasser langsam verdunstet, so erhält man lange, gelbe, nadelförmige Krystalle $HAuCl_4 + 4H_2O$; diese Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure bildet das unter dem Namen „Goldchlorid" im Handel befindliche Präparat, welches beim Erhitzen neben Wasser und Salzsäure auch Chlor verliert und ein Gemenge von Goldchlorür und Goldchlorid zurückläſst.

Die Auflösung des Goldchlorids färbt die Haut dunkel purpurfarben; durch die meisten reduzirenden Agentien wird das Gold aus dieser Lösung als hell bronzebraunes Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt, gefällt: so durch Phosphor, phosphorige, schweflige und salpetrige Säure, Eisen, Kupfer und andere Metalle, Eisenvitriol und viele organische Substanzen.

Die Goldchloridchlorwasserstoffsäure $HAuCl_4$ bildet gut krystallisirende Salze mit den Alkalien und Erdalkalien, sowie mit den meisten organischen Basen; diese Salze werden auch als „Doppelsalze" der entsprechenden Chloride mit Goldchlorid bezeichnet.

Goldcarbid.

Goldcarbid Au_2C_2 wird als gelber explosiver Niederschlag erhalten, wenn man in eine mit Natriumthiosulfat und Ammoniak versetzte Goldchloridlösung Acetylengas einleitet; ohne die genannten Zusätze tritt Reduktion zu metallischem Gold ein.

Unterscheidung des Goldes von goldähnlichen Legirungen.

Zur Prüfung von Goldwaren reibt man diese an einem harten, glatten, dunkelfarbigen Probirstein und betupft den hinterbleibenden Strich mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,36. Reines Gold bleibt bei dieser Probe ganz unverändert, während der durch Legirungen erzeugte Strich, je nach deren Goldgehalt, mehr oder weniger vollständig verschwindet. Durch Vergleich mit Legirungen von bekanntem Gehalt läfst sich so auch der Goldgehalt annähernd bestimmen, ohne dafs man nötig hätte, eine wägbare Menge des kostbaren Stoffes für die Analyse zu opfern. Vergoldungen prüft man mit Silbernitratlösung durch Betupfen: echtes Gold bleibt unverändert, während bei Vergoldungen ein schwarzer Fleck von metallischem Silber entsteht, und zwar um so schneller, je schwächer die Vergoldung ist.

Platin, Pt.

Synonyma: Platine (franz.); Platinum (engl.); Платина *(platina, russ.).*

Atomgewicht Pt = 193,41. Schmelzpunkt 1775°. Specifisches Gewicht 21,48. Zwei- und vierwertig.

Vorkommen.

Platinerzmetalle.

Das Platin findet sich in der Natur nur gediegen, aber gewöhnlich nicht rein, sondern mit Palladium, Iridium, Ruthenium, Rhodium und Osmium, welche Metalle stete Begleiter des Platins sind und daher auch Platinerzmetalle genannt werden, zuweilen auch mit Eisen und Kupfer gemengt. Es stellt meist kleine, stahlgraue, metallglänzende Körner dar, ist aber auch schon in Stücken von 1 bis 8 kg Gewicht und meist sehr unregelmäfsiger Form (Fig. 282 a. f. S.) aufgefunden worden. Die Hauptproduktionsstätte des Platins ist der Ural; Kalifornien, Brasilien, Borneo (Jahresausbeute 300 bis 400 kg), Domingo und Australien liefern weit geringere Mengen.

Gewinnung.

Das Platinerz wird nirgends an primärer Lagerstätte gewonnen, sondern nur aus den Eluvionen oder den Alluvionen des zu Schutt

oder Sand zerfallenen Gesteins; man bedient sich lediglich eines mechanischen Waschverfahrens.

Reindarstellung.

Das von dem begleitenden tauben Gestein und auch von den schweren Nebenmineralien (Chromeisenstein, Titaneisen, Magneteisen, Bleiglanz) durch Abschlämmen befreite Platinerz enthält meist zwischen

Fig. 282.



Platinerzklumpen von 6,9 kg Gewicht, gefunden in Nischni-Tagil 1894.

73 und 86 Prozent Platin; der Rest besteht nicht allein aus den selteneren Platinmetallen, sondern es ist regelmäfsig auch Eisen und häufig Gold darin. Eine exakte Scheidung ist auf hüttenmännischem, sowie überhaupt auf trockenem Wege nicht möglich. Zur Gewinnung reinen Platins behandelt man vielmehr mit Königswasser, am besten in Glasretorten unter 1 bis 3 m Wasserdruck (der Überdruck be-

schleunigt die Lösung), wobei allmählich alles Platin in Lösung geht, die übrigen Edelmetalle aber nur teilweise. Aus der Lösung wird durch konzentrirte Salmiaklösung das Platin als schwer lösliches Ammoniumplatinchlorid gefällt; der gelbe Niederschlag wird in einer Filterpresse ausgesüfst, getrocknet und geglüht. Das Platin hinterbleibt in poröser Form als Platinschwamm, welcher im Kalktiegel durch das Knallgasgebläse zusammengeschmolzen wird. Trotz der scheinbaren Einfachheit dieser Operationen ist es doch keineswegs leicht, das Platin so in chemisch reinem Zustande zu erhalten, denn die seltenen Edelmetalle, obwohl in ihren analytischen Eigenschaften vom Platin weit verschieden, ändern ihr Verhalten bei Gegenwart von Platin aufserordentlich und besitzen grofse Neigung, das Platin zu begleiten. So löst sich z. B. das in Königswasser an sich ganz unlösliche Rhodium, und ebenso auch das Iridium in Königswasser auf, wenn es mit Platin legirt ist. Namentlich macht es Schwierigkeiten, das Platin vollkommen vom Iridium und Ruthenium zu scheiden; iridiumhaltiges Platin ist technisch noch verwendbar, aber ruthenhaltiges oder osmiumhaltiges zeigt die äufserst unangenehme Eigenschaft, beim Glühen an der Luft unter Abdunsten von Ruthentetroxyd oder Osmiumtetroxyd an Gewicht ständig abzunehmen. Ein Iridiumgehalt des Platinsalmiaks verrät sich durch die viel dunklere Farbe des Niederschlages, selbst Spuren des an sich schwarzvioletten Iridiumsalmiaks färben den Platinsalmiak rot. Indem man die Königswasserlösung des Platinerzes zur Trockne dampft und den Rückstand auf 125° erhitzt, bewirkt man die Abscheidung des Eisens als basisches Salz, Iridium und Palladium gehen in niedere Chloride über und nunmehr fällt durch Salmiaklösung das Platin hellgelb in wesentlich reinerer Form. Um das Platin absolut chemisch rein zu erhalten, mufs aber der rohe Platinschwamm nochmals in Königswasser gelöst und die Fällung mit Salmiak in nicht zu konzentrirter Lösung wiederholt werden.

Eigenschaften.

Das metallische Platin hat eine weifse, etwas ins Bläuliche ziehende Farbe, vollkommenen Metallglanz und im geschweifsten Zustande eine bedeutende Härte; im geschmolzenen Zustande aber ist es weifser und weicher; ebenso weich, als es das reine Kupfer ist. Es ist in hohem Grade geschmeidig, hämmerbar, schweifsbar und läfst sich zu sehr dünnen Drähten ausziehen. Eine nur sehr geringe Verunreinigung mit anderen Metallen beeinträchtigt seine Geschmeidigkeit aber bedeutend, so dafs das käufliche, gewöhnlich iridiumhaltige Platin viel spröder ist, als vollkommen reines.

Das Platin gehört zu den strengflüssigsten Metallen; es schmilzt nicht in der Hitze des Schmiedeessenfeuers, eine Eigenschaft, die es als Material für Tiegel zu chemischem Gebrauche so aufserordentlich wertvoll macht. Es schmilzt aber in einem Kalktiegel mit Leichtigkeit in der Flamme des Knallgasgebläses und über der Deville'schen Gebläselampe, in welcher Leuchtgas durch Sauerstoff verbrannt wird;

über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich. In der Weifsglühhitze, bei der es noch lange nicht schmilzt, lassen sich zwei Platinstücke zusammenschweifsen. Das geschmolzene Platin zeigt im Augenblicke des Erstarrens die bereits beim Silber erwähnte Erscheinung des Spratzens. Eine eigentümliche Beziehung zeigt es auch zum Wasserstoffgase, insofern es nämlich im rotglühenden Zustande für dieses Gas leicht durchdringlich ist, während es andere Gase, wie z. B. Sauerstoff, nicht hindurchgehen läfst.

An der Luft verändert es sich nicht, und hat überhaupt eine sehr geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff. Auch in der stärksten Hitze oxydirt es sich an der Luft nicht, vermag auch das Wasser in keiner Weise zu zersetzen und wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure, noch endlich von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure im geringsten angegriffen. Dies ist ein weiterer Grund für den hohen Wert von Platingefäfsen für die praktische Chemie, deshalb dampft man z. B. die Kammersäure in Platinkesseln ein (S. 248), verwendet solche Kessel bei der Scheidung des Silbers in Münzscheidereien u. s. w. Von Königswasser aber wird es leicht und vollständig aufgelöst.

Von Kalium-, Natrium- und Lithiumhydroxyd, sowie von Chlorlithium wird das Platin ziemlich stark angegriffen, noch mehr von einem Gemenge von Salpeter und Kaliumhydroxyd. Auch eine Mischung von Kieselerde und Kohle greift Platingefäfse stark an, indem sich dabei sprödes Kieselplatin bildet. Das in Kohlentiegeln geschmolzene Platin nimmt aus diesen Kohlenstoff und Silicium auf und wird daher sehr spröde. Es ist dies wegen der Vorsicht beim Gebrauch der Platintiegel wichtig zu wissen, man darf aus diesem Grunde Platintiegel nicht zwischen Kohlen erhitzen.

Platinschwamm.

In der Form von Platinschwamm stellt das Platin eine graue, schwammige, weiche Masse dar, welche in Weifsglühhitze und bei starkem Drucke sich zu einer kompakten Masse zusammenschweifsen läfst und unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Man erhält es in dieser Form durch Glühen von Ammoniumplatinchlorid.

Platinmohr.

Platinmohr, ein kohlschwarzes, schweres Pulver, welches stark abfärbt und durch Druck weifse Farbe und Metallglanz annimmt, ist metallisches Platin im Zustande noch viel feinerer Verteilung. Der Platinmohr wird durch Reduktion von Platinverbindungen auf nassem Wege, meist durch Reduktion mit organischen Verbindungen (Weingeist, Zucker, Formaldehyd) in alkalischer Flüssigkeit erhalten.

Man löst nach Loew 50 g Platinchlorid in 50 ccm Wasser, fügt 70 ccm 40 prozentige Formaldehydlösung und dann unter Umrühren und Abkühlen 50 g Ätznatron (in 50 ccm Wasser gelöst) hinzu. Der gröfste Teil des Platins scheidet sich sofort aus, so dafs nach zwölfstündigem Stehen nur noch geringe Mengen von Platin sich in Lösung befinden. Filtrirt man ab und wäscht das rückständige Platin mit Wasser aus, so geht, sobald das Platin fast rein ist, eine tiefschwarze Flüssigkeit durch das Filter. Man unterbricht alsdann das Auswaschen und setzt dasselbe erst nach einiger Zeit fort, bis

alles Chlornatrium entfernt ist. Der Platinmohr wird abgeprefst und über Schwefelsäure getrocknet.

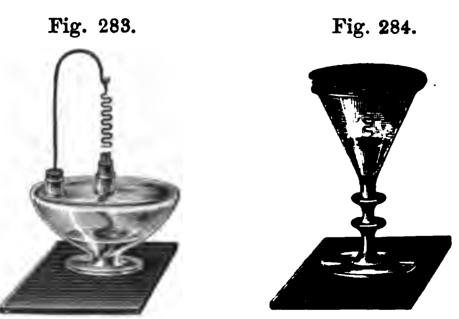
Eigenschaften des fein verteilten Platins.

Das Platin im fein verteilten Zustande, als Platinmohr und als Platinschwamm, besitzt ein beträchtliches Absorptionsvermögen für Gase, namentlich für Sauerstoff. 1 Volumen Platinmohr kann mehrere hundert Volumina Sauerstoff in seinen Poren verdichten. Diese Absorption befähigt das fein zerteilte Platin, Oxydationswirkungen der energischsten Art schon bei gewöhnlicher Temperatur, ja selbst bei — 190° (Hemptinne), hervorzurufen. So bewirkt es die Verbrennung des Wasserstoffs, des Knallgases, die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, des Ammoniaks zu Salpetersäure, des Weingeistes zu Essigsäure, in letzterem Falle nicht selten unter Entflammung. Aber auch dem Platin im kompakten Zustande, als Blech oder Draht, kommt, wenngleich nicht in dem hohen Grade, diese Fähigkeit zu. Hierauf beruht das Phänomen, welches die Davy'sche Glühlampe darbietet.

Davy's Glühlampe.

Bringt man über dem Dochte einer gewöhnlichen, mit einem Gemenge von Alkohol und Äther gespeisten Weingeistlampe (Figur 283) eine Spirale von sehr dünnem Platindraht an, zündet hierauf die Lampe an und löscht sie, wenn die Spirale glüht, rasch aus, so fährt letztere fort zu glühen, indem sich dabei das Gemenge von Alkohol und Äther fortwährend oxydirt, und zwar unter einer Wärmeentwickelung, die hinreicht, um das Platin glühend zu erhalten. Man kann diesen Versuch auch in der in Figur 284 versinnlichten Weise modifiziren. Am Boden des Kelchglases befindet sich etwas Äther. Die an einer Pappscheibe befestigte Platinspirale wird zum Rotglühen erhitzt und dann mittels der Pappscheibe, die nicht luftdicht schliefsen darf, auf das Glas aufgesetzt. Die Spirale fährt fort zu glühen. Auch in dem einem nicht angezündeten Bunsenbrenner entströmenden Gasgemisch gerät eine erhitzte Platinspirale oder ein heifses dünnes Platinblech ins Glühen, indem es den Luftsauerstoff auf das Leuchtgas überträgt. Diese Wirkungen des Platins, bei welchen es selbst nicht verändert wird, gehören in die Gruppe der katalytischen oder Kontaktwirkungen.

Fig. 283. Fig. 284.



Davy's Glühlampe.

Geschichtliches.

Das Platin ist erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Um diese Zeit wurde es in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Südamerikas gefunden und wegen seines silberähnlichen Aussehens Platina, von dem spanischen *plata*, Silber, genannt. Wood brachte es 1741 nach Europa. Als eigentümliches Metall wurde es zuerst von Wollaston und Scheffer erkannt und beschrieben. Um das nähere Studium desselben und seiner Verbindungen haben sich vorzugsweise Marggraf, Tennant, Wollaston, Berzelius und Döbereiner verdient gemacht, während

H. St. Claire Deville und Debray Apparate zum Schmelzen des Platins im Grofsen und Methoden zur Ausbringung des Platins aus seinen Erzen auf trockenem Wege ersonnen haben.

Anwendungen.

Von 1828 bis zum Jahre 1845 verwertete Rufsland die reichen Platinvorkommen im Ural zu Münzzwecken; diese Verwendung mufste aber aufgegeben werden, da das Platin bezüglich seines äufseren Ansehens mit den bestechenden Eigenschaften des Goldes nicht wetteifern kann. Platin ist dagegen ein hervorragend wertvolles Gebrauchsmetall für chemische und elektrochemische Zwecke, es dient zur Anfertigung chemischer Geräte (Tiegel, Schalen, Blech, Draht), zur Anfertigung von Retorten für Schwefelsäurekonzentration, Schwefelsäuredestillation und Flufssäuredarstellung; in Form von Drahtnetz als chlorfestes Anodenmaterial in elektrolytischen Betrieben und in Form von Draht als rostsichere, gegen schmelzendes Glas beständige Stromzuleitung bei Glühlampen. Auch Platinsalze werden nicht nur in der chemischen Analyse (Kalibestimmung), sondern auch in der chemischen Technik sehr vielfach gebraucht, z. B. in der Photographie zur Erzeugung von Lichtbildern in hervorragend schönen, an Stahlstiche erinnernden Tönen und in der Keramik zur Verzierung des Porzellans. Silber und Aluminium werden beide von schmelzendem Glase angegriffen und daher kann man eine beständige „Versilberung" auf Porzellan oder ähnlichem Material nur mit Hülfe von Platin erreichen.

Wegen der Unbeständigkeit des Silbers an der Luft stellt man für bessere Zwecke statt der Silberspiegel (S. 660) auch Platinspiegel auf Glas her. Platinverbindungen dienen auch zur Anfertigung unzerstörbarer Tinten. Die Eigenschaft des Platinschwamms und des Platinschwarz, Oxydations- und Verbrennungserscheinungen einzuleiten, findet Verwendung bei dem Döbereiner'schen Feuerzeug (S. 123), bei Räucherlampen und bei der Darstellung von Schwefeltrioxyd (S. 244). Aufser Porzellan und Glas werden natürlich auch Metalle mit Platin überzogen, um ihnen äufserlich die wertvollen Eigenschaften dieses Edelmetalles zu verleihen, und zwar geschieht das Platiniren auf galvanischem Wege durch Elektrolyse von Platincyandoppelsalzen mit Platinanode. Gegenstände, welche mechanisch sehr stark in Anspruch genommen werden und doch stets eine oxydfreie Oberfläche besitzen müssen, wie z. B. Blitzableiterspitzen, werden mit Platinblech plattirt.

Produktion und Preis des Platins.

Die Unersetzlichkeit des Platins für diese vielfachen technischen Verwendungen bedingt einen regelmäfsigen, von dem geforderten Preise ziemlich unabhängigen jährlichen Absatz; diesem steht aber eine sehr ungleichmäfsige, wesentlich von der Niederschlagsmenge auf dem Ural abhängige Produktion gegenüber. In regenreichen Jahren kann viel Platin gewaschen werden, in trockenen Jahren wird sehr wenig produzirt; im Durchschnitt beträgt die Jahresproduktion im Ural etwa 3000 kg (1890 nur 1392, 1891 aber dafür 4226 kg) und in den übrigen Ländern zusammengenommen bis jetzt noch nicht 1000 kg, denn im Altai wird noch gar kein Platin gewaschen, die übrigen bisher entdeckten Vorkommnisse sind arm und aus den Laugen der Goldproduktion ist die Ausbeute an Platin auch nicht beträchtlich. Auf den

Muldener Hütten z. B., wo das in Sachsen gewonnene Gold für Münzzwecke gereinigt wird, und zwar noch nach dem alten hüttenmännischen Verfahren durch Schmelzen mit Salpeter, werden als Nebenprodukt jährlich nur 1 bis 2 kg Platin erhalten. Infolge der unregelmäſsigen und im Vergleich mit der jährlichen Goldernte sehr geringen Produktion an Platin ist nun der Preis des Platins ein ganz auſserordentlich wechselnder, da gröſsere Vorräte an dem Edelmetall, wie sie doch von Gold überall in Form von Schmucksachen und Münzen vorhanden sind, nirgends aufgehäuft werden und die Fabriken sich beeilen, das mehr oder weniger vollständig gereinigte Platin so schnell als möglich dem Gebrauch zu übergeben. So war der Preis des Platins im Jahre 1893 1800 Mark für das Kilogramm, sank 1895 auf 700 Mark und stieg dann wieder rapid mit der ausgedehnteren Verwendung des Platins zu elektrotechnischen Zwecken. Gegenwärtig steht es im Preise dem Golde ziemlich nahe.

Platinlegirungen. Das Platin legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht; die meisten dieser Legirungen sind leicht schmelzbar und man darf daher in Platingefäſsen Metalle oder Verbindungen, woraus sich Metalle leicht reduziren können, nicht zum Glühen erhitzen. Gieſst man auf eine glühende Platinplatte geschmolzenes Gold, so verbinden sich beide Metalle an der Berührungsfläche so innig mit einander, daſs man durch Auswalzen der Platte ein goldplattirtes Platinblech erhält, welches für Schwefelsäurekonzentration an Stelle von reinem Platin mit Vorteil Verwendung findet, da das Gold gegen siedende Schwefelsäure beständiger ist als Platin.

Oxyde des Platins. Die Oxyde des Platins, das grauviolette Platinoxydul PtO und das schwarze Platinoxyd PtO_2, werden durch gelindes Erhitzen der entsprechenden Hydroxyde erhalten. Platinhydroxydul $Pt(OH)_2$ fällt aus der Lösung von Kaliumplatinchlorür K_2PtCl_4 in Wasser (1 : 12) durch Kochen mit der berechneten Menge Natronlauge als schwarzes Pulver, welches mit starken Basen unlösliche, mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und schwefliger Säure aber lösliche Salze bildet. Platinhydroxyd $Pt(OH)_4$ fällt aus der beim Kochen von Platinchlorid mit Natronlauge entstehenden Flüssigkeit mit Essigsäure als weiſser, sich leicht gelb bis rostbraun färbender Niederschlag; es besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure und läſst sich etwa mit der Zinnsäure $Sn(OH)_4$ (S. 640) vergleichen.

Platin und Wasserstoff. Metallisches Platin absorbirt nascirenden Wasserstoff und bildet damit eine Legirung, welche aus Silbersalzen metallisches Silber ausfällt; die Neigung des Platins zur Aufnahme von Wasserstoff ist jedoch erheblich geringer als diejenige des Palladiums (vgl. S. 111 u. 700).

Platin und Stickstoff. In Salpetersäure löst sich Platinhydroxyd im Gegensatz zur Zinnsäure zwar auf, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser ähnlich wie Wismutsalz wieder heraus. Beständiger ist die Verbindung des zweiwertigen Platins mit salpetriger Säure: das Wasserstoffplatonitrit $H_2Pt(NO_2)_4$, welches mit Alkalien, alkalischen Erden und Schwermetallen gut krystallisirende Salze bildet.

Platinbasen. Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür entstehen sehr merkwürdige, Stickstoff, Wasserstoff und Platin enthaltende Verbindungen, die starke Basen darstellen und in ihrem ganzen Charakter und namentlich in ihren Verbindungen mit Säuren die gröſste Analogie mit Ammoniumbasen

zeigen. Durch Ersetzung der Säurereste in diesen Verbindungen durch Hydroxyle entstehen aus ihnen platinhaltige Basen, welche in ihren Eigenschaften den kaustischen Alkalien gleichen. Eine der hierher gehörigen Verbindungen erhält man, wenn man Platinchlorür längere Zeit mit kaustischem Ammoniak kocht. Aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten chlorwasserstoffsaures Diplatosamin $Pt(NH_3)_4Cl_2$ in blafsgelben Krystallen ab. Durch Digestion mit Silberoxyd bildet sich Chlorsilber und freies Diplatosamin $Pt(NH_3)_4(OH)_2$. Diplatosamin ist eine starke Base, welche in Wasser leicht löslich und fast so ätzend wie Kali ist. Mit Säuren bildet es wohlcharakterisirte, in ihrem Typus und Verhalten den Ammoniaksalzen ähnliche Salze. Wird es erhitzt, so verliert es Wasser und Ammoniak und verwandelt sich in eine neue Base: das Platiniak oder Platosamin $Pt(NH_3)_2O$, die mit Säuren ebenfalls krystallisirte Salze bildet.

Schwefelplatin.

Platinsulfür PtS bildet sich beim Erhitzen von Platinsalmiak mit Schwefel, sowie beim Zusammenschmelzen von Platin mit viel Schwefelkies unter Zusatz von etwas Borax; es ist grau bis schwarz und erglüht spontan beim Überleiten von Wasserstoffgas:

$$PtS + H_2 = Pt + H_2S.$$

Das Platinsulfid PtS_2 erhält man in reinem Zustande durch Erhitzen einer mit Schwefeldioxyd entfärbten Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 im zugeschmolzenen Rohre auf 120°; beim Glühen unter Luftabschlufs geht es in das Sulfür über. In Schwefelalkalien ist es schwer löslich und wird aus der Lösung durch Salzsäure, leichter bei Gegenwart anderer saurer Sulfide (Sn, Sb, As) wieder gefällt. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Platinchloridlösungen fällt auch in der Kälte Schwefelplatin, aber meist nicht rein, sondern mit Platinmetall gemengt.

Platinchlorür.

Platinchlorür $PtCl_2$ entsteht beim Überleiten von Chlorgas über Platinschwamm bei 240 bis 250° und bildet ein braunes bis blaugrünes, in Wasser unlösliches Pulver.

Mit Kohlenoxyd verbindet sich Platinchlorür direkt in drei Verhältnissen:

$CO + PtCl_2$, goldgelbe, bei 195° schmelzende, bei 250° sublimirende Nadeln;

$2CO + PtCl_2$, blafsgelbe, bei 142° schmelzende Nadeln;

$3CO + 2PtCl_2$, fester, orangegelber, bei 130° schmelzender, bei 250° in $CO + PtCl_2$ übergehender Körper.

Diese Verbindungen können als Monokarbonylplatinchlorür, Dikarbonylplatinchlorür und Sesquikarbonylplatinchlorür bezeichnet werden.

Das Platinchlorür löst sich leicht in Salzsäure oder Metallchloridlösungen unter Bildung von Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_4 und deren Salzen.

Platinochlorwasserstoffsäure.

Die Platinochlorwasserstoffsäure H_2PtCl_4 entsteht auch durch Reduktion der Platinichlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 sowie durch Reduktion von Baryumplatinchlorid mittels Baryumdithionat nach der Formel:

$$BaPtCl_6 + BaS_2O_6 + 2H_2O = H_2PtCl_4 + 2BaSO_4 + 2HCl.$$

Zur Darstellung des in der Photographie verwendeten Kaliumplatin

chlorürs K_2PtCl_4 kocht man Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 (100 g) mit Wasser (1000 ccm) und krystallisirtem Kaliumoxalat (37 g) bis zur Lösung und läfst die entstandene dunkelrote Flüssigkeit erkalten (Vezes). Das Doppelsalz krystallisirt in rubinroten vierseitigen Prismen.

Platinchlorid.

Wasserfreies Platinchlorid $PtCl_4$ läfst sich nicht durch Auflösen von Platin in Königswasser und Abdampfen der Lösung zur Trockne ohne weiteres erhalten, weil die sich dabei bildende Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 beim Erhitzen nicht nur Salzsäure, sondern auch Chlor abspaltet; dagegen kann man es durch Erhitzen der Platinchlorwasserstoffsäure im Chlorstrome bei 360° erhalten. Platinchlorid ist leicht löslich in Wasser; seine wässerige, rotbraune Lösung wird auch erhalten, wenn man das in kaltem Wasser unlösliche Silbersalz der Platinchlorwasserstoffsäure Ag_2PtCl_6 mit heifsem Wasser digerirt:

$$Ag_2PtCl_6 = 2\,AgCl + PtCl_4.$$

Aus der wässerigen Lösung krystallisiren grofse monokline Prismen von der Zusammensetzung $H_2PtCl_4O + 4\,H_2O$. Das Platinchlorid verhält sich also dem Goldchlorid ganz analog: es addirt Wasser unter Bildung einer zweibasischen Säure (Hittorf und Salkowski).

Platinchlorwasserstoffsäure.

Mit Salzsäure und Chloriden vereinigt sich das Platinchlorid langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen zu äufserst beständigen Verbindungen: der Platinchlorwasserstoffsäure und deren Salzen. Die Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 ist diejenige Verbindung, welche gemeinhin als Platinchlorid bezeichnet zu werden pflegt; sie hinterbleibt direkt beim Abdampfen der Königswasserlösungen des Platins unter öfterem Salzsäurezusatz (zur Zersetzung von Nitrosoverbindungen), ist dunkel rotbraun, zerfliefslich, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und krystallisirt mit 6 Molekülen Krystallwasser. Bemerkenswert ist die Schwerlöslichkeit ihrer Salze mit Kalium, Ammonium, Rubidium, Cäsium (S. 518), sowie mit sehr zahlreichen organischen Basen, auf der die vielfache Verwendbarkeit der Platinchlorwasserstoffsäure in der Analyse beruht.

Kaliumplatinchlorid.

Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 fällt aus einer nicht gar zu verdünnten Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure auf Zusatz eines Kaliumsalzes in Gestalt eines schön citronengelben, schweren, krystallinischen Pulvers nieder, welches unter dem Mikroskope sich aus kleinen Oktaedern bestehend erweist. Ist in Wasser, wenngleich schwierig, löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in pomeranzengelben Oktaedern. In Weingeist ist es unlöslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt und hinterläfst ein Gemenge von Chlorkalium und metallischem Platin. Wenn die Kaliumlösungen sehr verdünnt sind, so bewirkt Platinchlorid darin keinen Niederschlag, da eben das Kaliumplatinchlorid in vielem Wasser löslich ist. Werden aber die mit überschüssigem Platinchlorid versetzten Kaliumlösungen im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, so bleibt alles Kalium als Kaliumplatinchlorid ungelöst zurück.

Rubidium- und Cäsiumplatinchlorid.

Rubidium- und Cäsiumplatinchlorid gleichen mit Ausnahme der Löslichkeit in Wasser dem Kaliumplatinchlorid in allen Stücken. Sie sind aber viel schwieriger löslich in Wasser als letzteres (vgl. S. 613).

Ammoniumplatinchlorid.

Ammoniumplatinchlorid, Platinsalmiak $(NH_4)_2PtCl_6$. Diese Verbindung wird aus Platinchloridlösungen durch Salmiak und andere Ammoniumsalze als schön gelber, krystallinischer, schwerer Niederschlag gefällt, der, mit Ausnahme einer etwas helleren Farbe, von dem Kaliumplatinchlorid durch seine Beschaffenheit nicht zu unterscheiden ist; wie letzteres krystallisirt das Ammoniumplatinchlorid in Oktaedern und ist in heifsem Wasser ziemlich löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und Äther. Beim Glühen hinterläfst es Platin als sogenannten Platinschwamm; es ist deshalb die Darstellung dieser Verbindung der Ausgangspunkt für die Darstellung des Platins auf nassem Wege.

Natriumplatinchlorid.

Natriumplatinchlorid $Na_2PtCl_6 + 6H_2O$ ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich und krystallisirt aus konzentrirter wässeriger Lösung in grofsen, hellroten, triklinen Prismen. Aus einem Gemenge von Kalium- und Natriumsalzen fällt daher überschüssiges Platinchlorid nur das Kalium. Dies Verhalten benutzt man zur Unterscheidung und Trennung von Kalium und Natrium (S. 518).

Platin und Kohlenstoff.

Mit Kohlenstoff verbindet sich das Platin beim Erhitzen leicht unter Bildung einer porösen brüchigen Masse; Platingerätschaften dürfen daher bei Abschlufs der Luft nicht mit Kohle oder organischen Substanzen erhitzt werden. Mit Cyan bildet Platin eine Reihe von Verbindungen, so das Platincyanür $Pt(CN)_2$, den Platinocyanwasserstoff $H_2Pt(CN)_4$ und Salze, welche sich von der Platinocyanwasserstoffsäure ableiten, z. B. das Platincyankalium $K_2Pt(CN)_4 + 3H_2O$, das Platincyanmagnesium $MgPt(CN)_4 + 7H_2O$ und das Platincyanbaryum, $BaPt(CN)_4 + 4H_2O$. Diese Cyandoppelsalze sind durch grofse Krystallisationsfähigkeit und hervorragend schöne Fluorescenzfarben ausgezeichnet; sie sind von Wichtigkeit für das Platiniren unedler Metalle auf galvanischem Wege (S. 692) und können auch Verwendung finden, um Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen oder Röntgenstrahlen sichtbar zu machen, denn sie werden durch solche Strahlen zum Fluoresciren angeregt (vgl. S. 523).

Iridium, Ir.

Atomgewicht Ir = 191,66. Schmelzpunkt 2200°. Specifisches Gewicht 22,42.

Vorkommen.

Das Iridium kommt im Platinerz als Platiniridium, aufserdem aber als Hauptbestandteil des Osmiridiums vor, welches in seinem Vorkommen nicht so eng an das Platinerz gebunden ist, vielmehr auch als selbständiges Mineral auftritt.

Reindarstellung.

Zur Darstellung des Iridiums bieten sich zwei Ausgangsmaterialien dar. Das Platiniridium geht bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser in Lösung und das darin enthaltene Iridium fällt beim Eindampfen der nach der Abscheidung des Platins durch Salmiaklösung hinterbleibenden Lauge, falls reduzirende Einflüsse ferngehalten werden, als violettschwarzer Iridiumsalmiak $(NH_4)_2IrCl_6$, der zwar schon in 20 Teilen Wasser löslich ist, aber nicht in mit Chlorammonium gesättigtem Wasser. Das andere Ausgangsmaterial für die Gewinnung

des Iridiums sind die beim Behandeln des Platinerzes mit Königswasser hinterbleibenden Rückstände, in welchen sich das unveränderte Osmiridium befindet. Man löst das Osmiridium, weil es sich auch im Stahlmörser nicht pulvern läfst, bei Glühhitze in geschmolzenem Zink und behandelt die entstandene Legirung mit Salzsäure; das Zink geht in Lösung und die Edelmetalle hinterbleiben in Form eines zarten schwarzen Pulvers. Dieses Pulver wird innig mit Chlornatrium gemengt und bei mäfsiger Glühhitze mit Chlorgas aufgeschlossen; auch aus den Laugen von der Platinfällung pflegt man die seltenen Edelmetalle, sei es durch Eisen, sei es auf elektrolytischem Wege, als ein feines schwarzes Pulver auszufällen und kann dieses dann ebenfalls mit Chlornatrium und Chlorgas aufschliefsen. Aus der wässerigen Lösung der Fritte fällt konzentrirte Salmiaklösung zuerst Iridiumsalmiak, der beim Glühen metallisches Iridium hinterläfst.

Eigenschaften. Iridium wird als graues, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmendes Pulver, oder als zusammengesinterte Masse erhalten, ist sehr strengflüssig und kann nur mittels des Knallgasgebläses (S. 124), oder, noch leichter, mittels des elektrischen Ofens (S. 432) geschmolzen werden. In geschmolzenem Zustande ist es dem Platin ähnlich, jedoch spröde, rein weifs, polirtem Stahl ähnlich sehend, bei Rotglut etwas hämmerbar.

Das Iridium ist in allen Säuren und selbst in Königswasser unlöslich, es oxydirt sich aber beim Glühen an der Luft, namentlich beim Schmelzen mit Kali und Salpeter. Mit Chlornatrium gemengt und in Chlorgas geglüht, verwandelt es sich in Chlorid.

Iridiumlegirungen. Platin und Iridium legiren sich leicht mit einander und das in den Handel gebrachte Platin ist meist iridiumhaltig. Die Platin-Iridiumlegirungen sind spröder wie Platin, aber bis zu 20 Prozent Iridiumgehalt noch hämmerbar und von grofser Widerstandsfähigkeit. Wegen letzterer Eigenschaft hat man wiederholt eine aus 90 Prozent Platin und 10 Prozent Iridium bestehende Legirung für technische Zwecke, z. B. nach dem Gutachten der Pariser Meterkommission für Aichmafse (vgl. S. 4), neuerdings auch wieder für Tiegel und Schalen versuchsweise angewendet, aber damit sehr viele Enttäuschungen erlebt, da eine scharfe Scheidung des Iridiums vom Ruthenium nicht bekannt ist und ein wenn auch noch so geringer Ruthengehalt eine derartige Legirung für technisehe Zwecke ganz unbrauchbar macht.

Oxyde und Hydroxyde. Iridium bildet ein Sesquioxyd Ir_2O_3 und ein Dioxyd IrO_2; ersteres ist nur als blauschwarzes Pulver, letzteres auch in metallglänzenden Nädelchen erhalten worden; diese Oxyde vertragen im Gegensatz zu denjenigen des Goldes und des Platins ein Erhitzen auf mäfsige Rotglut, ja das Dioxyd läfst sich sogar durch Erhitzen des fein verteilten Metalles im Sauerstoffstrome direkt erhalten. Die entsprechenden Hydroxyde $Ir(OH)_3$ und $Ir(OH)_4$ unterscheiden sich wesentlich durch

ihre Farbe; das Hydroxydul $Ir(OH)_3$ ist gelbgrün, oxydirt sich aber leicht an der Luft zu dem indigoblauen Hydroxyd $Ir(OH)_4$.

Verbindungen mit anderen Metalloiden.

Die dunkel braunrote Lösung, welche beim Aufschliefsen von Iridium mit Kochsalz und Chlorgas erhalten wird, enthält Iridiumtetrachlorid $IrCl_4$, welches rein gewonnen werden kann, indem man die braune Lauge mit Alkali fällt, den blauen Niederschlag in Salzsäure auflöst und im Vakuum unter Vermeidung von Erwärmung über 40° zur Trockne verdampft. Es ist fast schwarz, dunkelrot durchscheinend und sehr zerfliefslich; von dem Platinchlorid unterscheidet es sich aufser durch die violettschwarze Färbung seiner ziemlich schwer löslichen Doppelsalze mit den Metallen der Kaliumgruppe durch die Leichtigkeit, mit der es beim Erwärmen Chlor verliert und dabei in olivengrüne Chlorüre $IrCl_3$ und $IrCl_2$ übergeht. Das dreiwertige Iridium bildet eine grofse Zahl von Ammoniakverbindungen, welche den Ammoniumbasen des Kobalts (S. 612), des Chroms und des Rhodiums analog sind.

Verwendung.

Das Iridium findet in Form seines Sesquioxyds Verwendung zur Erzeugung eines glühbeständigen Schwarz auf Porzellan oder Glas; durch Mischen mit Zinkoxyd erhält man graue Porzellanfarben.

Rhodium, Rh.

Atomgewicht Rh = 102,23. Schmelzpunkt über 2000°. Specifisches Gewicht 12,1. Meist dreiwertig.

Rhodium.

Das **Rhodium** begleitet hier und da das Gold und das Platin in sehr geringer Menge. Es ist das kostbarste aller Edelmetalle und wird seiner wertvollen Eigenschaften wegen mit mehr als dem fünffachen Preise des Goldes bezahlt. Es ist silberweifs, metallglänzend, sehr dehnbar und hämmerbar, noch strengflüssiger als Platin und widersteht der Einwirkung aller Säuren, auch derjenigen des Königswassers, selbst in fein verteiltem Zustande vollständig. Auch wenn man das Rhodium mit viel Platin legirt, bleiben diese wertvollen Eigenschaften erhalten. Eine Legirung von nur 30 Prozent Rhodium mit 70 Prozent Platin wird von Königswasser noch nicht angegriffen, ist immer noch höchst strengflüssig und dabei sehr geschmeidig; sie würde sich daher vorzüglich zur Anfertigung chemischer Gerätschaften eignen, wenn nicht der hohe Preis des Rhodiums diese Verwendung verhinderte. Platinlegirungen mit sehr geringem Rhodiumgehalt werden natürlich von Königswasser angegriffen, und zwar geht in diesem Falle nicht nur das Platin, sondern auch das Rhodium in Lösung. **Rhodiumwismutlegirungen** werden, soweit ihr Rhodiumgehalt nicht den der Verbindung $RhBi_4$ (12 Proz.) übersteigt, sogar schon von heifser Salpetersäure klar gelöst (Rössler). Anders verhalten sich die Legirungen des Rhodiums mit Gold; aus ihnen krystallisirt das Rhodium, sobald seine Menge mehr als 1 Proz. des Goldes beträgt, beim Erkalten heraus und diese Rhodiumkrystalle bleiben dann bei dem Lösen

des Goldes in Königswasser als schweres, schwarzes Pulver vollkommen unlöslich zurück. Das Rhodium spielt eine wichtige Rolle bei der Herstellung des Glanzgoldes (S. 685), denn nur durch Zusatz von Rhodium läfst sich ein Präparat erhalten, welches beim Glühen eine auf dem Porzellan festhaftende feuerbeständige Vergoldung hinterläfst.

Glanzgold.

Schliefst man Rhodium mit Chlornatrium und Chlorgas bei 400 bis 440° auf, löst die prachtvoll rosenrote Fritte in Wasser und versetzt mit Sodalösung, so bleibt die Flüssigkeit klar, aber beim Erhitzen auf dem Wasserbade fällt sämtliches Rhodium als lehmgelbes Rhodiumhydroxyd $Rh(OH)_3$. Beim Lösen des Hydroxyds in Salzsäure und Eindampfen hinterbleibt Rhodiumchlorid $RhCl_3 + 4H_2O$ als dunkelrote, zerfliefsliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, welche weder beim Erhitzen noch beim Kochen mit konzentrirter Schwefelsäure Chlor oder Salzsäure verliert; giefst man die mit konzentrirter heifser Schwefelsäure erhaltene Lösung in viel Wasser, so fällt das dem violetten Chromchlorid $CrCl_3$ ähnliche wasserfreie Rhodiumchlorid $RhCl_3$ als ein rotes, in Wasser und Säuren ganz unlösliches Krystallpulver. Mit Alkalichloriden bildet Chlorrhodium charakteristische Doppelsalze, welche in ihrer Zusammensetzung an den Kryolith Na_3AlF_6 erinnern, indem sie sich auch von einer sechsfachen Halogenwasserstoffsäure ableiten. Das Natriumrhodiumchlorid $Na_3RhCl_6 + 9H_2O$ krystallisirt in grofsen, stark glänzenden, tief kirschroten, triklinen Prismen, die sich bereits in dem anderthalbfachen Gewichte Wasser auflösen und bei 50° in ihrem Krystallwasser schmelzen. Mit Ammoniak, mit Pyridin und mit vielen anderen Stickstoffbasen bildet das Rhodium sehr beständige, gut krystallisirende, komplexe Verbindungen, welche sehr an diejenigen des Kobalts (S. 612) erinnern. Das Rhodiumcyankalium $K_3Rh(CN)_6$ ist isomorph dem analog zusammengesetzten Ferricyankalium oder roten Blutlaugensalz (S. 606).

Rhodiumverbindungen.

Palladium, Pd.

Atomgewicht Pd = 106,00. Schmelzpunkt 1950°. Specifisches Gewicht 11,8.

Das Palladium ist ein steter Begleiter des Platins in den Platinerzen. Auch in einem Golderze Brasiliens, *Oure poudre* (faules Gold), kommt es vor. In Europa ist es bei Tilkerode im Harz mit Gold und Selenblei gefunden worden. In kleinen Mengen kommt das Palladium offenbar sehr verbreitet vor, denn das auf dem Treibherde gewonnene Silber ist fast nie frei davon.

Vorkommen.

Das Palladium ist am leichtesten aus dem brasilianischen Goldstaube darzustellen, welchen man mit Silber zusammenschmilzt, granulirt und mit Salpetersäure behandelt: das Palladium geht dann mit dem Silber in Lösung und kann nach dem Ausfällen des Silbers mit Salzsäure durch metallisches Zink abgeschieden werden.

Gewinnung.

Das Palladium ist ein dem Silber in Farbe und Glanz, dem Platin in der Geschmeidigkeit ähnliches Metall. Es ist strengflüssiger als Silber, aber unter den Platinerzmetallen das am leichtesten schmelzbare. Über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich unter Ausstofsung grünlicher Dämpfe. Beim Erhitzen an der Luft läuft es stahlblau an. Elektrolytisch abgeschieden, ist es besonders hart und

Eigenschaften.

glänzend und kann daher als **Spiegelmetall** (vgl. S. 660) Verwendung finden, indem man die parabolischen Scheinwerfer aus Silber zur Erhöhung der Haltbarkeit und Lichtreflexion mit einem elektrolytischen Überzuge von Palladium versieht (Cowper-Coles). Palladium schwärzt sich nicht an der Luft wie das Silber, wird aber durch Säuren noch leichter angegriffen als dieses. Es löst sich nicht nur in Salpetersäure, in heifser Schwefelsäure und in Königswasser, sondern auch in Jodwasserstoffsäure auf.

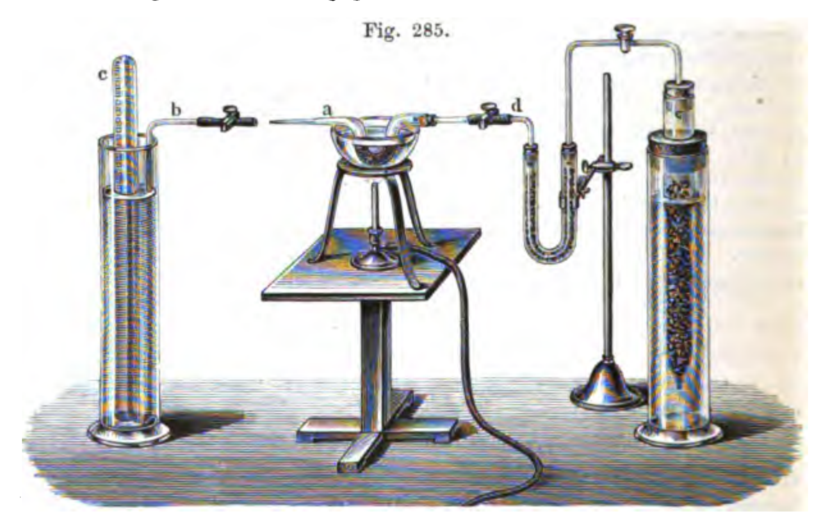
Oxyde.

Palladiumoxydul PdO ist eine schwarze, metallglänzende Masse, welche durch direkte Vereinigung der Elemente erhalten werden kann; **Palladiumdioxyd** PdO_2 ist ebenfalls schwarz, bildet mit Säuren keine bestimmten Salze und entwickelt mit Salzsäure Chlor.

Palladiumhydrür.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Palladium, wie wir auf S. 111 gesehen haben, gegen Wasserstoff. Beistehende Figur 285

Fig. 285.



Beladung von Palladium mit Wasserstoff nach Wöhler.

a *Palladiumrohr*, b *Gasleitungsrohr*, c *Eudiometerrohr von 100 ccm Inhalt*, d *Zuführungsrohr für Wasserstoff.*

zeigt den von Wöhler benutzten Apparat zur Darstellung des Palladiumwasserstoffs. 2 g Palladium (Palladiummohr, elektrolytisch abgeschiedenes Palladium oder ausgeglühtes Palladiumblech) werden in *a* durch eine siedende Chlorcalciumlösung in Wasserstoff auf etwa 120° erhitzt, während durch den Apparat reines Wasserstoffgas streicht; dann läfst man im Wasserstoffstrome erkalten, schliefst *d*, verbindet die Spitze von *a* mit *b* und erhitzt das Palladiumrohr zur Entbindung des Wasserstoffs auf freier Flamme.

Das mit Wasserstoff vollständig gesättigte Palladium entspricht in seiner Zusammensetzung etwa der Formel Pd_2H_2 (Mond, Ramsay und Shields).

Diese wasserstoffreiche Substanz ist aber als Legirung von freiem Wasserstoffmetall mit der Verbindung Pd_2H aufzufassen (Troost und Hautefeuille; Krakau), denn nur die Verbindung Pd_2H besitzt eine konstante Dissociationsspannung. Das gewöhnliche Wasserstoffpalladium enthält demnach eine 600 Volumen Gas entsprechende Menge Wasserstoff im gebundenen Zustande und aufserdem etwa halb so viel im gelösten Zustande.

Palladiumzink.

Wird feinkörniges, mit Alkohol und verdünnter Säure sorgfältig gereinigtes Zink mit einer 1- bis 2prozentigen angesäuerten Palladiumchlorürlösung versetzt, so überzieht es sich mit einer festhaftenden Schicht von Palladiummohr. Dieses Palladiumzink ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel. Das Palladium wirkt in ihm als Wasserstoffüberträger (Zelinsky).

Palladium und Stickstoff.

Mit Ammonium bilden die Salze des Palladiums die Palladamine, basische Verbindungen, welche den Platinbasen analog sind. Aus einer ammoniakalischen Palladiumlösung fällt durch Salzsäure das in kaltem Wasser und in verdünnter Salzsäure unlösliche, in Ammoniak leicht lösliche Palladosaminchlorid $Pd(NH_3)_2Cl_2$, welches beim Glühen reines Palladium hinterläfst und daher zur Reindarstellung des Palladiums benutzt wird. Das Palladiumnitrat $Pd(NO_3)_2$ ist leicht löslich und krystallisirt aus der konzentrirten Lösung des Palladiums in Salpetersäure in zerfliefslichen, braungelben, rhombischen Prismen, deren wässerige Lösung sich leicht unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt.

Palladiumchlorür.

Palladiumchlorür $PdCl_2 + 2H_2O$ hinterbleibt beim Abdampfen der Lösung des Palladiums in Königswasser und bildet rotbraune Krystalle; die Lösung besitzt die Eigenschaft, Kohlenoxydgas zu absorbiren. Das Palladiumchlorid $PdCl_4$ ist in freiem Zustande nicht bekannt, weil es sofort unter Chlorgasentwickelung zerfällt. Wohl aber lassen sich Doppelverbindungen des Palladiumchlorids mit anderen Chlormetallen herstellen, die den korrespondirenden Platinverbindungen analog sind (Kalium- und Ammonium-Palladiumchlorid).

Palladiumjodür.

Aus Jodsalzen (Jodkaliumlösung) fällen Palladiumsalze alles Jod in Form des schwarzen, voluminösen, in Wasser, Alkohol und Äther unlöslichen Palladiumjodürs PdJ_2.

Osmium, Os.

Atomgewicht Os = 189,55. Bei heller Weifsglut nicht schmelzbar. Specifisches Gewicht 22,48.

Vorkommen und Gewinnung.

Das Osmium fehlt nie im Platinerz und kommt besonders als Osmiridium vor; man gewinnt es aus den flüchtigen Destillaten, welche beim Kochen des Platinerzes mit Königswasser oder beim Erwärmen der rohen Iridiumchloridlösung mit Salpetersäure erhalten werden, auch aus den Dämpfen, welche beim Aufschliefsen von Osmiridium mit Chlornatrium und feuchtem Chlor auftreten. Die Destillate können mit Salzsäure und metallischem Quecksilber oder auch mit Schwefelammonium (unter Erwärmen) gefällt werden; im ersteren Falle erhält

man Osmiumamalgam, im zweiten Schwefelosmium, welche beide beim Erhitzen im Wasserstoffstrome freies Osmium hinterlassen.

Eigenschaften.

Das Osmium stellt eine bläulichweifse, metallisch glänzende, poröse, oder eine dichte eisenschwarze Masse dar, welche Glas ritzt. Es ist unschmelzbar selbst bei einer Temperatur, bei der das Platin verdampft. An der Luft erhitzt, verbrennt es aber leicht unter Verbreitung eines höchst penetranten, sehr charakteristischen Geruches zu flüchtigem Osmiumtetroxyd. Auch von Salpetersäure oder von Königswasser wird das Osmium zu Osmiumtetroxyd oxydirt; ja das fein verteilte Osmium nimmt im Luftstrome schon bei ganz gelindem Erwärmen Sauerstoff auf und das äufserst flüchtige Tetroxyd sublimirt dabei.

Osmiridium.

Von den Metallverbindungen des Osmiums ist die wichtigste das Osmiridium, welche in den Platinsanden und auch hier und da in den Goldsanden als Erz in breiten, glänzenden Blättern auftritt, welche das specifische Gewicht 18,8 bis 20,5 besitzen und aufser Iridium und Osmium noch wechselnde Mengen von Ruthenium und Rhodium enthalten.

Osmiumtetroxyd.

Das Osmiumtetroxyd (Osmiumsäureanhydrid) OsO_4 bildet farblose, glänzende Nadeln oder auch kompakte, monokline Krystalle, welche bereits beim mäfsigen Erwärmen wachsartig erweichen, dann schmelzen und bei etwa 100° sieden. Der Dampf besitzt eine Dichte von 8,89 bezogen auf Luft = 1. Osmiumtetroxyd besitzt einen durchdringenden, chlorähnlichen Geruch und greift die Respirationsorgane, sowie die Augen heftig an. In Wasser ist es leicht löslich, aus seiner Auflösung fällt bei Einwirkung der meisten reduzirenden Agentien langsam metallisches Osmium nieder.

Die Osmiumsäure H_2OsO_4 ist im freien Zustande nicht bekannt. Osmiumsaures Kalium K_2OsO_4 erhält man, wenn eine Lösung von Osmiumtetroxyd in Kalilauge mit etwas Alkohol oder salpetrigsaurem Kalium versetzt wird. Es bildet violette, in Wasser lösliche Oktaeder.

Physiologische Wirkung.

Osmiumtetroxyd bewirkt sehr eingreifende Veränderungen in allen organischen Geweben, mit denen es in Berührung kommt, und ist daher ein starkes Gift. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute heftig, erzeugen schmerzhafte Hautausschläge und Athembeklemmungen. In den Geweben, welche Osmiumsäure resorbirt haben, findet allmählich durch Ausscheidung metallischen Osmiums eine Schwärzung statt, welche namentlich im Auge verhängnisvoll werden kann.

Anwendung.

Die medizinische Verwendung des Osmiumtetroxyds oder des osmiumsauren Kaliums beschränkt sich daher auf Subkutaninjektionen bei epileptischen Anfällen. Dagegen wird die Osmiumsäure in der Histologie sehr vielfach zum Härten mikroskopischer Präparate verwendet. Die Unschmelzbarkeit des Osmiums bei Sauerstoffabschlufs hat neuerdings zur Verwendung von Osmiumfäden für Svanlampen geführt.

Ruthenium, Ru.

Atomgewicht Ru = 100,91. Specifisches Gewicht 12,26.

Das Ruthenium ist dem Iridium in seinen Eigenschaften sehr ähnlich, zeigt aber eine noch viel gröfsere Neigung zur Oxydation und nähert sich in dieser Hinsicht dem Osmium. Es kommt sowohl im Platinerz, als auch im Osmiridium vor, meist nur in untergeordneter Menge. Das Ruthenium ist jedoch nicht so selten wie das Rhodium. Sein Schmelzpunkt scheint dem des Iridiums nahe zu liegen. Es bildet zahlreiche Oxyde: RuO, Ru_2O_3, RuO_2, RuO_3, endlich RuO_4, welche als Oxydul, Sesquioxyd, Oxyd, Rutheniumsäureanhydrid und Überrutheniumsäureanhydrid bezeichnet werden.

Ferner kennt man vom Ruthenium ein Chlorür $RuCl_2$, ein Trichlorid $RuCl_3$ und ein Tetrachlorid $RuCl_4$.

Tellur, Te.

Synonyma: Aurum paradoxum; Metallum problematum.

Atomgewicht 127,10. Schmelzpunkt gegen 450°; Siedepunkt gegen 1400°. Specifisches Gewicht 6,2.

Vorkommen.

Tellur ist ein seltenes Element, welches nur in sehr kleinen Mengen gediegen vorkommt, gewöhnlich aber in Verbindung mit Gold, Silber, Blei, Wismut (vgl. S. 655) als Schrifttellur, Weifstellur, Blättererz, Tetradymit, namentlich in Siebenbürgen, Ungarn, Kalifornien, Virginien, Brasilien, Bolivia und im Altai.

Darstellung.

Tellur wird auf der Blei- und Silberhütte zu Schemnitz in Ungarn dargestellt, indem man die Tellurerze in etwas mehr als das doppelte Gewicht siedender konzentrirter Schwefelsäure einträgt, wobei Gold und Kieselsäure zurückbleiben, Tellur und unedle Metalle in Lösung gehen. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung wird das Tellur durch schweflige Säure ausgefällt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zusammengeschmolzen. — Um aus diesem käuflichen Tellur ein ganz reines Metall zu erhalten, verwandelt man es in das basische Nitrat (siehe unten), reinigt dieses durch häufiges Umkrystallisiren, erhitzt es im Wasserstoffstrome und destillirt das hinterbleibende Tellurmetall im Vakuum.

Eigenschaften.

Das Tellur ist bläulichweifs, besitzt Metallglanz, leitet Wärme und Elektricität mäfsig gut und krystallisirt isomorph mit dem „metallischen" Selen in silberglänzenden Rhomboedern. Es vereinigt sich in der Wärme, wie das Selen, mit Wasserstoff zu Tellurwasserstoff H_2Te, mit Sauerstoff zu Tellurdioxyd TeO_2. In rauchender Schwefelsäure löst es sich mit Purpurfarbe auf und wird durch Wasser wieder als freies Tellur in Gestalt eines schwarzen, amorphen Pulvers niedergeschlagen; wird das Erhitzen zu lange fortgesetzt, so geht das Tellur (wie das Silber, Kupfer und viele andere Metalle) unter Entwickelung von Schwefeldioxyd in ein Tellursulfat über.

Metallverbindungen.

Wie das Osmium mit dem Iridium, so vereinigt sich auch das Tellur mit den Edelmetallen zu Substanzen, welche trotz ihres metallischen Charakters nicht als Legirungen, sondern als Verbindungen nach festen Verhältnissen aufzufassen sind.

Tellurgold.

Tellurgold Au_2Te_3 findet sich in Verbindung mit Tellursilber als Schrifterz, nach der Formel $Ag_2Te + Au_2Te_3$ zusammengesetzt, vorzugsweise in Siebenbürgen. Tellurgold enthaltende Mineralien sind ferner das Weifstellurerz (Au, Ag, Pb, Te und S) und das Blättertellur (Au, Ag, Cu, Pb, Te und S), beide ebenfalls in Siebenbürgen vorkommend.

Tellurplatin.

Tellurplatin PtT_2 erhält man durch gelindes Erhitzen beider Grundstoffe in fein verteiltem Zustande und Entfernen des Überschusses an Tellur durch kochende Kalilauge als graues krystallinisches Pulver, in Form von Oktaedern krystallisirt erhält man es durch Schmelzen der Metalle unter einer Boraxdecke und Ausziehen der Schmelze mit kalter, verdünnter Salpetersäure.

Atomgewicht.

Das Atomgewicht des Tellurs ist noch nicht mit der wünschenswerten Sicherheit bekannt; doch läfst sich jetzt mit Bestimmtheit behaupten, dafs es gröfser als dasjenige des Jods ist. Es fanden:

Berzelius	1812	127,9
Berzelius	1818	127,9
Berzelius	1832	127,3
v. Hauer	1857	126,9
Wills	1879	126,8
Brauner	1883	124,5
Brauner	1889	126,5
Staudenmaier	1895	126,3
Metzner	1898	126,9
Chikashigé	1898	126,6
	Mittel Te =	126,76.

Tellurwasserstoff.

In den Verbindungen mit Wasserstoff und mit Sauerstoff zeigt das Tellur eine ziemlich weitgehende Analogie mit Schwefel und Selen. Schmilzt man Tellur mit Zink zusammen und zersetzt die Schmelze durch Salzsäure, so erhält man Tellurwasserstoff H_2Te als ein sehr giftiges, farbloses, übelriechendes Gas, das sich in Alkalien mit roter Farbe auflöst.

Tellurdioxyd und tellurige Säure.

Das Tellurdioxyd ist farblos, sublimirt in kleinen Oktaedern und schmilzt bei Rotglut; die tellurige Säure ist ziemlich schwer löslich und sehr unbeständig; sie zerfällt schon beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung auf 40° unter Abscheidung von Tellurdioxyd.

Tellurtrioxyd und Tellursäure.

Die Tellursäure krystallisirt als normales Hydrat $Te(OH)_6$ in monoklinen Prismen, die langsam, aber reichlich in Wasser löslich sind und beim Trocknen in der Wärme in das der Schwefelsäure entsprechende Hydrat H_2TeO_4 (specifisches Gewicht 3,4) und bei 160° in orangegelbes Tellurtrioxyd TeO_3 übergehen. Die Salze der Tellursäure zeigen nur wenig Analogie mit den Sulfaten; so krystallisirt z. B. das Baryumsalz $BaTeO_4$ mit 3 Molekülen Wasser und ist in Salzsäure leicht löslich; die Tellurate der Schwermetalle sind dagegen unlöslich.

Tellurnitrat.

Durch Eintragen von metallischem Tellur in verdünnte Salpetersäure, Abdampfen und Umkrystallisiren erhält man ein basisches Nitrat $OTe<^{O}_{O}>Te<^{OH}_{NO_3}$, welches durch seine grofse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist und sich daher besonders zur Reindarstellung von Tellurverbindungen eignet.

Physiologische Wirkung.

Die löslichen und namentlich die flüchtigen Verbindungen des Tellurs besitzen, wie diejenigen des Osmiums und Rutheniums, sehr starke physiologische Wirkungen und erzeugen schon beim Einatmen leicht hartnäckige Erkrankungen des Nervensystems und speciell der Augen. Hat eine Aufnahme von Tellur durch den Organismus stattgefunden, so erkennt man dies sofort daran, dafs der Atem und Schweifs einen sehr widerwärtigen Knoblauchgeruch annimmt (vgl. S. 656). An diesem lästigen Übelstand sind auch die Versuche gescheitert, Tellurverbindungen in die Heilkunde einzuführen.

Allgemeines über die seltenen Edelmetalle und deren Begleiter.

Geschichtliches.

Osmium und Iridium wurden im Jahre 1803 von Tennant entdeckt, das Palladium im selben Jahre von Wollaston. Im Jahre 1804 entdeckte Wollaston auch das Rhodium, während das Ruthenium erst im Jahre 1845 von Claus aufgefunden wurde. Das Tellur wurde von den früheren Mineralogen als *Aurum paradoxum* oder *Metallum problematum* bezeichnet, bis es Müller v. Reichenstein 1782 und Klaproth 1798 näher untersuchten und als Grundstoff erkannten, dem sie den Namen Tellur (vom lateinischen *tellus*, die Erde) gaben. Das Iridium verdankt seinen Namen der Vielfarbigkeit seiner verschiedenen Salze und Oxyde, das Osmium (*ὀσμή*, *osme*, der Geruch) den seinen dem penetranten Geruch seines flüchtigen Tetroxydes, das Rhodium ist nach der rosenroten Farbe seiner Salze (vom griechischen *ῥόδινός*, *rhodinos*, rosenrot) benannt worden.

Erkennung und Scheidung.

Von den seltenen Edelmetallen nimmt das Rhodium insofern eine Sonderstellung ein, als es nächst dem Golde am leichtesten und schnellsten durch Reduktionsmittel oder durch Beizenfarbstoffe aus seinen Lösungen fällbar ist; man hat es dann nur noch von dem Golde zu trennen, was bei der Unlöslichkeit des Rhodiums in Königswasser, die durch die Anwesenheit von Gold nicht wesentlich beeinflufst wird, eine sehr leichte Aufgabe ist. Beim Tellur kommt in erster Linie die Trennung von Gold in Frage, da das Tellurgold in der Natur vorkommt. Man scheidet dieses von unedlen Erzen (Antimon, Arsen) durch Ausziehen mit heifser Salzsäure, löst in Königswasser, fällt nach Entfernung der überschüssigen Salpetersäure das Gold durch Eisenvitriollösung und das Tellur aus dem Filtrat durch Schwefeldioxydgas. Die Scheidung des Osmiums von den übrigen Edelmetallen bietet, wenn die Aufschliefsung der Erze gelang, die meist keine leichte Operation ist, keine besonderen Schwierigkeiten; sie gründet sich auf die Flüchtigkeit des Osmiumtetroxyds. Schwieriger ist schon die Trennung des Platins vom Iridium trotz der erheblichen Löslichkeitsunterschiede ihrer Salmiakdoppelsalze, und die quantitative Scheidung des Iridiums vom Ruthenium ist noch ein ganz ungelöstes Problem. Das Palladium ist, ähnlich wie das Silber, durch mehrere unlösliche Salze sehr scharf gekennzeichnet; an dem schwarzen Jodür wird es leicht erkannt und auch die Trennung von den übrigen Edelmetallen gestaltet sich relativ einfach.

Allgemeines über die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen.

Triaden.

Eine nähere Betrachtung der Atomgewichte läfst nahe Beziehungen derselben zu den Eigenschaften der Elemente, zu ihrem chemischen Charakter, in unzweifelhafter Weise erkennen. So beobachtet man, dafs gewisse chemisch sich sehr nahe stehende Grundstoffe auch ähnliche Atomgewichte haben, so z. B. folgende Gruppen von je drei Grundstoffen:

Chrom,	Nickel,	Silber,	Gold,	Blei,
Mangan,	Kobalt,	Palladium,	Platin,	Thallium,
Eisen;	Kupfer;	Rhodium;	Iridium;	Quecksilber.

Aber andere Elemente, welche ebenfalls natürliche Gruppen von je drei Gliedern (Triaden) bilden, zeigen aufserordentlich verschiedene Atomgewichte. In diesen Fällen ist das Atomgewicht des mittleren Gliedes meist annähernd das arithmetische Mittel aus den Atomgewichten des ersten und letzten Gliedes:

		Differenz			Differenz
Kalium	38,82		Chlor	35,18	
		45,93			44,16
Rubidium	84,75		Brom	79,34	
		47,14			46,55
Cäsium	131,89		Jod	125,89	
Silicium	28,18		Magnesium . . .	24,10	
		43,75			40,79
Germanium . . .	71,93		Zink	64,91	
		46,17			46,64
Zinn	118,10		Cadmium	111,55	

Wie man sieht, sind die Differenzen einander ähnlich, aber nicht völlig gleich; in jeder Reihe ist die Differenz zwischen dem ersten und zweiten Gliede etwas kleiner, als die Differenz zwischen dem zweiten und dritten.

Periodische Reihen.

Ordnet man ferner die Elemente nach der Gröfse ihrer Atomgewichte in Reihen (periodische Reihen), so läfst sich mit dem Ansteigen des Atomgewichtes eine stufenweise Änderung der Eigenschaften wahrnehmen. Welche Grundstoffe mit einander vergleichbar sind, ist in der auf Seite 61 gegebenen Tabelle der Atomgewichte bereits durch Querstriche angedeutet; noch deutlicher tritt dies in nebenstehender Anordnung hervor (periodisches System).

Periodisches System.

Der Charakter dieser Elemente verändert sich mit wachsender Gröfse der Atomgewichte periodisch, d. h. in allen Horizontalreihen auf gleiche Art, so dafs entsprechende Glieder der Reihen Analoga sind und gleiche Formen von Verbindungen bilden, gleiche Wertigkeit zeigen. Bei den Elementen der dritten Reihe z. B., welche sich mit Ausnahme des Argons alle mit Sauerstoff verbinden, beobachten wir, dafs den sieben Gliedern mit dem Ansteigen der Atomgewichte sieben verschiedene Hydroxylderivate entsprechen, indem das Natrium nur

Natürliches System der chemischen Grundstoffe.

Hydroxyde: $M(OH)$ Hydrüre: M_2H	$M(OH)_2$ MH	$M(OH)_3$ M_2H_3	$M(OH)_4$ MH_4	$M(OH)_5$ MH_3	$M(OH)_6$ MH_2	$M(OH)_7$ MH	$M(OH)_8$ —	$M(OH)_6$ —	$M(OH)_4$ M_2H_2
H 1,00				**He** 4,00					
Li 6,97	**Be** 9,01	**B** 10,86	**C** 11,91	**N** 13,93	**O** 15,88	**F** 18,91		**Ne** 19,86	
Na 22,88	*Mg* 24,10	*Al* 26,91	*Si* 28,18	*P* 30,75	*S* 31,83	*Cl* 35,18		*Ar* 39,70	
K 38,82	**Ca** 39,76	**Se** 43,78	**Ti** 47,79	**Y** 50,99	**Cr** 51,74	**Mn** 54,57	**Fe** 55,60	**Ni** 58,41	**Co** 59,07
Cu 63,12	*Zn* 64,91	*Ga* 69,50	*Ge* 71,93	*As* 74,45	*Se* 78,58	*Br* 79,34		*Kr* 81,00	
Rb 84,75	**Sr** 86,95	**Y** 88,35	**Zr** 89,72	**Nb** 93,02	**Mo** 95,26		**Ru** 100,91	**Rh** 102,23	**Pd** 106,00
Ag 107,11	*Cd* 111,55	*In* 113,10	*Sn* 118,10	*Sb* 119,52		*J* 125,89	*Te* 127,10	*Xe* 127,10	
Cs 131,89	**Ba** 136,39	**La** 137,59	**Ce** 138,00	**Pr** 139,41	**Nd** 142,52	**Sa** 149,20			
Gd 155,57		**Tb** 158,80		**Er** 164,70		**Tu** 169,40			
.		**Yb** 171,88		**Ta** 181,45	**W** 183,00		**Os** 189,55	**Ir** 191,66	**Pt** 193,41
Au 195,74	*Hg* 198,50	*Tl* 202,61	*Pb* 205,36	*Bi* 206,54					
			Th 230,80		**U** 237,77				

ein Hydroxyl zu binden imstande ist, die folgenden Grundstoffe aber je ein weiteres Hydroxyl, bis zu dem gegen Hydroxyl in der Überchlorsäure (S. 288) siebenwertigen Chlor:

$Na(OH)$, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Si(OH)_4$, $P(OH)_5$, $S(OH)_6$, $Cl(OH)_7$.

Dieser Ordnung entspricht gleichzeitig ein Abnehmen der basischen und Wachsen der sauren Eigenschaften.

Es zeigt sich ferner, dafs nicht nur die Hydroxyde, sondern auch die Hydrüre der Grundstoffe in ihrer Zusammensetzung periodische Regelmäfsigkeiten aufweisen, dafs aber die Valenz der Elemente (vergl. S. 75) gegen Wasserstoff eine andere ist als gegen Hydroxyl. Gegen Sauerstoff haben einige Elemente (z. B. Natrium, Kalium, Rubidium, Baryum) wieder eine ganz abweichende Wertigkeit, so dafs also die Valenz sicher nicht eine konstante Eigenschaft der chemischen Atome genannt werden kann. Wohl aber sind die Eigenschaften der chemischen Verbindungen in hohem Grade von der Valenz abhängig, mit der das betreffende Element auftritt, häufig in

höherem Grade, als von dem Atomgewicht. So sind z. B. sechs auf das Scandium folgende Grundstoffe (Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt), so lange sie dreiwertig auftreten, dem Aluminium nahe verwandt und fähig zur Bildung von Alaunen (Piccini). In diesem und noch in anderen Fällen, wie z. B. bei den auf das Ruthenium, auf das Lanthan und auf das Osmium folgenden Elementen überwiegt die Analogie der Horizontalreihen und wir haben dann eine mehr oder weniger grofse Anzahl ähnlicher Elemente, die sich in ihrem Atomgewichte sehr nahe stehen. In den meisten Fällen überwiegt jedoch die Analogie der Vertikalreihen, und zwar sind hier die einander analogen Elemente meist noch durch ein in seinem Atomgewicht dazwischenstehendes Element getrennt, welches einer Nebenreihe angehört (die Hauptreihen sind oben kursiv gedruckt). So ist z. B. das Germanium und das Zinn dem Silicium sehr viel ähnlicher, als das Titan und das Zirkon, welche mit Cer und Thor die Nebenreihe der vierwertigen Elemente bilden; an das Magnesium schliefst sich auf das engste das Zink und das Cadmium, dann auch das Quecksilber an, während Calcium, Strontium, Baryum hier die Nebenreihe bilden. Dieser Mangel des Systems wird vermieden durch die in Beilage III dieses Buches gewählte graphische Konstruktion.

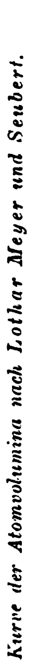
Hauptreihen und Nebenreihen.

Spiraltafel des periodischen Gesetzes.

Durch einen Nullpunkt geht ein Bündel von 10 Strahlen oder 20 Halbstrahlen, die also lauter Winkel von 18 Grad mit einander bilden. Vom Nullpunkt aus gerechnet wird auf jeden Strahl der Reihe nach das Atomgewicht der verschiedenen Grundstoffe in beliebiger Längeneinheit aufgetragen. Die (in Beilage III rot gezeichnete) Verbindungskurve aller dieser Punkte ergiebt eine Spirale von grofser Regelmäfsigkeit. Jede Familie der Grundstoffe kommt auf einen durchgehenden Strahl zu liegen, und zwar verteilen sich die beiden Zweige jeder Familie so auf die beiden Hälften des Strahles, dafs die Hauptreihe sich auf der einen, die Nebenreihe auf der andern Hälfte befindet (Erdmann und Koethner). Die benachbarten Elemente mit ähnlichen Eigenschaften finden sich bei der gewählten Anordnung stets auf aufsteigendem Kurvenaste bei schwacher Krümmung, die typischen Elemente (Helium bis Fluor) dagegen auf absteigendem Kurvenast bei starker Krümmung. Eine Abweichung vom Kurvenzug kommt nur bei mangelhaft untersuchten Elementen vor und läfst einen Schlufs auf ungenau bestimmtes Atomgewicht selbst dann zu, wenn das Atomgewicht noch zwischen die Atomgewichte der Nachbarelemente fällt.

Auch auf das Atomvolumen läfst sich nach Lothar Meyer und K. Seubert eine Klassifikation der Grundstoffe aufbauen; es ergeben sich eine Reihe von Gesetzmäfsigkeiten, wenn man die Atomgewichte als Abscissen, die Atomvolumina als Ordinaten aufträgt (Fig. 286).

Andere Gesetzmäfsigkeiten lassen sich wieder besser durch Tabellen erläutern. So zeigen z. B. die schweren wie die leichten Edelmetalle, zu denen wir hier auch trotz seiner geringen Luftbeständigkeit das Silber hinzunehmen wollen, mit sinkendem Atomgewicht merkwürdigerweise ein noch stärkeres Sinken des Atomvolumens, so dafs für die specifischen Gewichte beim Osmium ein absolutes und beim Ruthenium ein relatives Maximum entsteht (siehe Tabelle auf S. 710).



Kurve der Atomvolumina nach Lothar Meyer und Seubert.

	Atom-gewicht	Differenz	Specif. Gewicht	Atom-volum	Elektrische Leitfähigkeit
Gold	195,74		19,33	10,1	45
		2,33			
Platin	193,41		21,48	9,0	7
		1,75			
Iridium	191,66		22,42	8,6	2?
		2,11			
Osmium	189,55		22,48	8,4	—
Silber	107,11		10,5	10,2	63
		1,11			
Palladium	106,00		11,5	9,0	8
		3,77			
Rhodium	102,23		12,1	8,5	—
		1,32			
Ruthenium	100,91		12,26	8,2	—

Dabei äufsert sich die Abnahme der metallischen Eigenschaften durch den in der letzten Rubrik verzeichneten kolossalen Absturz im Leitvermögen.

Typische Elemente.

Die typischen Elemente (erster absteigender Kurvenast auf Beilage III, zweite Horizontalreihe im System S. 707) schliefsen sich im allgemeinen näher an die zugehörige Hauptreihe (auf S. 707 kursiv gedruckt), als an die Nebenreihe an (Mendelejeff). So ist der Kohlenstoff dem Silicium (Germanium, Zinn, Blei) näher verwandt, als dem Titan (Zirkon, Cer, Thor), der Stickstoff steht dem Phosphor (Arsen, Antimon, Wismut) näher, als der Vanadingruppe, der Sauerstoff und das Fluor gleichen zweifellos mehr dem Schwefel bezw. dem Chlor, als dem Chrom und dem Mangan. Indessen ist bemerkenswert, dafs die ersten der typischen Elemente in ihrem Verhalten merkwürdig zu der nächstfolgenden Hauptgruppe hinneigen: das Lithium ahmt bezüglich der Löslichkeit (freilich nicht bezüglich der Zusammensetzung) seiner Verbindungen das Magnesium ganz täuschend nach, das Beryllium zeigt eine anomale Analogie mit dem Aluminium, das Bor mit dem Silicium. Umgekehrt zeigen die letzten der typischen Elemente bereits eine gewisse Ähnlichkeit mit Grundstoffen von geringem Atomgewicht: das Neon mit dem Helium und das Fluor mit dem Sauerstoff [1]). Auch die letzten, schwersten aller Elemente nähern sich in ihren Eigenschaften den vorherstehenden Vertikalreihen: das Quecksilber und das Thallium ahmen das Silber hinsichtlich der Zusammensetzung und der Eigenschaften einiger ihrer Verbindungen nach, das Gold folgt zwar den Alkalimetallen, insofern es ein Hydroxydul AuOH und ein Chlorür AuCl liefert, aber schliefst sich andererseits dem Kobalt, Rhodium, Iridium mit einem Hydroxyd $Au(OH)_3$ an; das Blei tritt mit Vorliebe zweiwertig auf und seine entsprechenden Salze sind dann denen der alkalischen Erden zum Verwechseln ähnlich; das Wismut bildet gern in dreiwertiger Form basische Salze, wie das Aluminium. Das Element mit dem höchsten Atomgewicht, das Uran, zeigt in seinem

[1]) Nach Weinland ersetzt F leicht den Sauerstoff, wenn er mit Si, B, As, Mo, J, Mn, Bi verbunden ist; Fluor stände demnach zwischen dem Sauerstoff und den Halogenen.

gesamten Auftreten eine unverkennbare Unsicherheit, liefert die mannigfaltigsten Verbindungen mit stets wechselnder Valenz und scheint die ganze Schar der Elemente nachahmen zu wollen. Dieses höchst auffällige Verhalten der letzten Glieder unseres Systems macht es sehr wahrscheinlich, dafs mit dem Uran die ganze Reihe in der That zu Ende ist; die Auffindung von neuen Grundstoffen mit noch höheren Atomgewichten ist nicht zu erwarten. Wohl aber zeigt das System noch eine Reihe von Lücken, welche voraussichtlich in den nächsten Jahrzehnten noch ausgefüllt werden. Das rationelle Studium der seltenen Erden ist z. B. erst in neuester Zeit ermöglicht, seit grofse Mengen von Thor und Cer für Beleuchtungszwecke gefördert werden; hier sind am ersten neue Aufschlüsse zu erwarten und die Stellung der Gadolinitmetalle im System bedarf noch der Bestätigung. Das Tellurmetall gehört auf Grund neuerer Forschungen zur Osmiumgruppe und ahmt nur in einigen seiner Verbindungen den Schwefel und das Selen in ähnlicher Weise nach, wie das Blei das Baryum nachahmt.

Geschichtliches.

Döbereiner machte im Jahre 1829 auf jene Gruppen sehr ähnlicher Grundstoffe aufmerksam, welche er als Triaden bezeichnete. Im Jahre 1856 hat dann Hinrichs, 1862 Chancourtois, 1864 Newlands Betrachtungen über die Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihrem Atomgewicht angestellt, aber erst 1869 hat Mendelejeff es bestimmt ausgesprochen, dafs die Eigenschaften der Grundstoffe periodische Funktionen ihres Atomgewichtes sind, und ungefähr gleichzeitig veröffentlichte Lothar Meyer Spekulationen über den gleichen Gegenstand, in denen er namentlich das Atomvolumen der Elemente der Betrachtung zu Grunde legte. Eine spiralförmige Anordnung der chemischen Grundstoffe nach steigendem Atomgewicht hat zuerst Baumhauer im Jahre 1870 versucht. Mendelejeff verdanken wir jene kühnen Voraussagungen neuer Elemente, welche später durch die Entdeckung des Scandiums, des Galliums und namentlich des Germaniums eine glänzende Bestätigung fanden. Damit schien das System, bis auf die seltenen Erden, für welche es an Scheidungsmethoden mangelt, im wesentlichen abgeschlossen; in den letzten Jahren hat es aber durch die Entdeckung der Edelgase eine unerwartete, sehr wichtige Ergänzung erfahren. Seit wir nun wissen, dafs es Gase giebt, welche an Indifferenz mit den Edelmetallen wetteifern und daher sehr schwer zu charakterisiren sind, gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit, dafs auch die zwischen Wasserstoff und Helium, sowie zwischen Helium und Lithium bestehenden Lücken noch einmal ausgefüllt werden könnten.

Elektrochemie.

Alle Metalle, d. h. alle einfachen, nicht polymerisirten Grundstoffe, deren Moleküle nur aus einem einzigen Atome bestehen (vgl. S. 39, 65, 71), leiten Wärme und Elektricität. Setzt man die Leitfähigkeit des Silbers gleich 100, so ergeben sich für andere Gebrauchsmetalle umstehende Werte.

Für praktische Zwecke merke man sich, dafs der Widerstand eines Leiters von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt für Kupfer $^1/_{55}$, für Messing, Eisen, Platin, Zink, Zinn etwa $^1/_{10}$, für Neusilber und ähnliche Legirungen $^1/_4$ bis $^1/_2$, für Quecksilber rund 1 (bei 0^0 genau 0,941) Ohm, für Kohle aber je nach ihrer mehr oder weniger graphitartigen Beschaffenheit 100 bis 1000 Ohm beträgt.

Leitfähigkeit einiger Metalle für Wärme und für Elektricität.

	Wärme	Elektricität		Wärme	Elektricität
Silber	100	100	Blei	8,4	10,7
Kupfer	73,2	79,3	Platin	8,4	10,3
Gold	53,2	58,5	Wismut	1,8	1,9
Eisen	11,9	13,0			

Es ist also eine Eigenschaft der aus freien Atomen bestehenden Moleküle, diejenige Form der Bewegung, welche wir als Wärme oder Elektricität bezeichnen, von Molekül zu Molekül zu übertragen. Man nennt solche Elektricitätsleiter Leiter erster Klasse. Verunreinigung stört die Leitfähigkeit der Leiter erster Klasse erheblich; ebenso Erwärmung. Das Kupfer z. B. zeigt bei verschiedenen Temperaturen folgende ganz verschiedene Widerstände:

Temperatur . . .	+100°	+21,4°	0°	—103°	—200°
Widerstand . . .	5,17	3,93	3,61	2,07	0,41.

Der Widerstand der Metalle nimmt also mit sinkender Temperatur sehr stark ab und wird vermutlich beim absoluten Nullpunkt für alle wahren Metalle Null (vgl. S. 76 und 653).

Zunahme des Leitungswiderstandes einiger Metalle und Legirungen beim Erwärmen.

	Specif. Widerstand i. C. G. S.-Einheiten bei 0° C.	Procent-Zunahme 0 bis 100° C.		Zusammensetzung	Specif. Widerstand i. C. G. S.-Einheiten bei 0° C.	Procent-%-Zunahme 0 bis 100° C.
Silber	1,468	40,0	Aluminium-Kupfer	94 : 6	2,904	38,1
Kupfer . . .	1,561	42,8	Aluminium-Titan .	—	3,887	29,0
Gold	2,197	37,7	Aluminium-Silber .	94 : 6	4,641	23,8
Aluminium .	2,665	43,5	Gold-Silber . . .	90 : 10	6,280	12,4
Magnesium .	4,355	38,1	Kupfer-Aluminium	97 : 3	8,847	8,97
Zink	5,751	40,6	Kupfer-Nickel-Aluminium	87 : 6,5 : 65	14,912	6,45
Eisen	9,065	62,5	Platin-Rhodium . .	90 : 10	21,142	14,3
Cadmium . .	10,023	41,9	Nickel-Eisen . . .	95 : 5	29,452	20,1
Palladium . .	10,219	35,4	Neusilber	$Cu_5Zn_3Ni_2$	29,982	2,73
Platin	10,917	36,69	Platin-Iridium . .	Pt_4Ir	30,896	8,22
Nickel . . .	12,323	62,2	Platin-Silber . . .	$PtAg_4$	31,582	2,43
Zinn	13,048	44,0	Platinoid	—	41,731	3,1
Thallium . .	17,633	39,8	Manganin	—	46,678	0,0
Blei	20,380	41,1	Eisenmangan . . .	88 : 12	67,148	12,7
Quecksilber .	94,070	38,88				
Wismut . . .	108,100	—				

Die Zunahme des Leitungswiderstandes beträgt also für reine Metalle rund 0,4 Prozent für jeden Grad. Offenbar übt die Wärmebewegung einen störenden Einfluſs auf die Elektricitätsleitung aus; aber auch die mit der Temperaturerhöhung verbundene Verminderung der Dichte spielt hier eine Rolle. Verdichtet man die Metalle durch Drucke bis zu 1000 Atmosphären, so erzielt man dem entsprechend eine Vermehrung der Leitfähigkeit (Lussana).

Leiter zweiter Klasse.

Eine zweite Klasse bilden die nichtmetallischen Elektricitätsleiter, welche ein ganz anderes Verhalten zeigen und als Leiter zweiter Klasse bezeichnet werden. Ihr Leitvermögen ist beim absoluten Nullpunkte gleich Null und scheint nur durch äuſsere Störungen veranlaſst; bei niedriger Temperatur gering, wird es durch Wärmezufuhr oder Verunreinigung erhöht und begünstigt, durch Druck dagegen herabgesetzt. Folgende Zahlen geben ein Bild von dem Widerstande eines Kohlenstabes, wie er für Glühlampen Verwendung findet:

Temperatur	+ 100°	0°	— 100°	— 182°
Ohm	3835	3953	4079	4180.

Leiter dritter Klasse.

Bei den Gasen ist die Verminderung der Leitfähigkeit durch Kompression, die Verbesserung durch Verdünnung eine so starke, daſs man die verdünnten Gase gelegentlich auch als Leiter dritter Klasse bezeichnet hat (Ebert). Indessen scheint doch die Verschiedenheit der Leiter aller drei Klassen keine principielle zu sein. Auch bei den Gasen zeigen diejenigen eine hervorragende Leitfähigkeit, deren Moleküle wie die der Metalle nur aus einem Atom bestehen (die Edelgase). Und ein Zunehmen der Leitfähigkeit mit der Verdünnung ist in gewissem Sinne auch bei vielen geschmolzenen und feuchten Leitern zu beobachten, welche entschieden den Leitern zweiter Klasse zugerechnet werden.

Geschmolzene und feuchte Leiter.

Sobald die Metalle mit Metalloiden Verbindungen eingehen, werden sie zu Nichtleitern; im Schmelzflusse oder in wässeriger Lösung verhalten sich solche Metallverbindungen jedoch anders, hier zeigen sie eine gewisse Leitfähigkeit, die freilich nur einen sehr geringen Bruchteil von derjenigen des ungebundenen Metalles ausmacht; geschmolzenes Chlorsilber, gelöstes Chlorkupfer z. B. weisen eine Leitfähigkeit auf, die unter den günstigsten Verhältnissen $^1/_{100\,000}$ bis $^1/_{1\,000\,000}$ der Leitfähigkeit des in der Schmelze oder in der Lösung enthaltenen Silbers und Kupfers beträgt. Auch die Wasserstoffverbindungen sauren Charakters verhalten sich darin den Metallverbindungen ganz analog: wasserfreier verflüssigter Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, wasserfreie Fluſssäure, konzentrirte Schwefelsäure und andere starke Säuren leiten an sich den elektrischen Strom nicht, geben aber mit dem im reinen Zustande ebenfalls nichtleitenden Wasser (S. 134) Mischungen, welche sich von den Komponenten wesentlich durch ihre Leitfähigkeit unterscheiden. Alle feuchten Leiter beanspruchen nun ein besonderes Interesse, weil bei ihnen die Stromleitung nur gleichzeitig mit dem Transport von Materie stattfindet und weil wir seit Faraday wissen, daſs in solchen Lösungen oder Schmelzen freie Affinitäten eine besondere Rolle spielen. Wie bei den Metallen die freien Atome die Elektricitätsleitung besorgen, so übernehmen bei

den Salzlösungen oder den glühflüssigen Halogenverbindungen Bruchstücke der Salzmoleküle diese Funktion, welche dabei je nach ihrer elektropositiven oder elektronegativen Natur zur Kathode oder zur Anode, d. h. mit dem Strom oder gegen den Strom wandern (vgl. S. 38, 134) und daher nach dem Vorgange von Faraday als Ionen (vom griechischen ἰών, ion, gehend) bezeichnet werden. Jedes einwertige Ion transportirt die gleiche Elektricitätsmenge, ein zweiwertiges die doppelte, ein dreiwertiges die dreifache. Lassen wir demnach denselben Strom eine gröfsere Reihe von geschmolzenen oder wässerigen Leitern zweiter Klasse passiren, so wird er in derselben Zeit, in der er aus einer Silberlösung 107,11 g Silber an die Kathode transportirt, aus Chlorlithium nur 6,97 g Lithiummetall, aus Chlornatrium 22,88 g Natrium, aus Chlorkalium 38,82 g Kalium, aus Chlorrubidium 84,75 g Rubidium in Freiheit setzen. Diese Thatsache ist auf den ersten Blick sehr auffällig, denn offenbar leistet der Strom eine sehr viel gröfsere Arbeit, wenn er die genannten erheblichen Mengen von Kalium und von Rubidium abscheidet, als bei den geringen Mengen der weniger reaktionsfähigen leichten Alkalimetalle. Noch deutlicher wird die Verschiedenheit der Arbeitsleistung eines und desselben Stromes in verschiedenen Elektrolyten, wenn wir mehrwertige Metalle zu den Versuchen heranziehen; so scheidet derselbe Strom, der aus einer Silberlösung 107,11 g Metall fällt, aus einer Goldchloridlösung nur 65,25 g Gold ab, und der nämliche Strom, der 38,82 g Kalium zur Kathode bringt, fördert nur 32,46 g Zink und nur 8,97 g Aluminium. Für diese Arbeitsleistung kommt eben nicht nur die nach Ampère's gemessene Stromstärke in Betracht, sondern auch die nach Volt's gemessene Spannung oder der Elektricitätsdruck; die Spannungsdifferenz oder Druckdifferenz ist aber zwischen je zwei Elektroden abhängig von der Natur der elektrolysirten Verbindung; Kalium z. B. bedarf zu seiner Abscheidung in metallischer Form einen viel gröfseren Elektricitätsdruck als das Silber oder das Gold. Nach der von Nernst eingeführten Anschauung kommt überhaupt jedem Metalle, das mit Wasser oder einer wässerigen Flüssigkeit in Berührung ist, ein bestimmter Lösungsdruck zu. Nur wenn der auf die Lösung ausgeübte Elektricitätsdruck gröfser ist als der Lösungsdruck des betreffenden Metalles, kann das Metall an der Kathode zur Abscheidung gelangen; wird ein solcher Elektricitätsdruck auf die Lösung nicht ausgeübt, so geht umgekehrt das Metall von der Elektrode in Lösung, und drückt dafür eine gleiche Anzahl anderer positiver Ionen, welche einen geringeren Lösungsdruck besitzen, nach der anderen Elektrode aus der Lösung heraus, dabei einen Strom in umgekehrter Richtung liefernd. Unter solchen Umständen wird die elektrolytische Zelle zu einer stromliefernden Zelle oder zu einem galvanischen Element (vgl. über umkehrbare galvanische Zellen S. 652).

Faraday's Ionentheorie.

Lösungsdruck der Metalle.

Seit Clausius wissen wir, dafs der elektrische Strom in einem Elektrolyten die Ionen nicht erst erzeugt, sondern dafs solche in dem

flüssigen Leiter bereits vorhanden sind. Im geschmolzenen Chlorsilber z. B. haben wir also freie Silberatome anzunehmen, mit positiver Elektricität beladen (Silberionen), und freie Chloratome, mit negativer Elektricität beladen (Chlorionen); ebenso enthält eine wässerige Lösung von Chlornatrium positiv geladene Natriumatome und negativ geladene Chloratome in freiem Zustande. Arrhenius hat gezeigt, dafs die elektrolytische Dissociation gerade bei den aus starken Säuren mit starken Basen entstehenden Salzen bedeutend ist, während bei den Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen die hydrolytische Dissociation überwiegt, so dafs man also in der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen bis zu einem gewissen Grade ein Mafs zur Bestimmung von Affinitätsgröfsen besitzt. Entsprechend der oben angegebenen geringen Leitfähigkeit, welche die Metalle in solchen Lösungen aufweisen, mufs man aber annehmen, dafs die Zahl der in freiem Zustande vorhandenen Metallatome stets nur einen Bruchteil der Gesamtzahl ausmacht.

Elektrochemische Theorie der Lösungen.

Aus dem anomalen Verhalten der wässerigen Salzlösungen bezüglich ihres osmotischen Druckes, ihres Gefrierpunktes und Siedepunktes hat man freilich schliefsen wollen, dafs die elektrolytische Dissociation, die in wässeriger Lösung z. B. nach der Gleichung:

Anomales Verhalten der Lösungen

$$NaCl = Na + Cl$$

erfolgt, sehr erhebliche Beträge annehme, ja sogar in verdünnten Lösungen eine vollständige sei. Die bei vielen Salzen thatsächlich zu beobachtende hydrolytische Dissociation wird dabei ganz aufser Acht gelassen. Die hydrolytische Dissociation des Chlornatriums z. B. würde aber zu Salzsäure und Natronhydrat führen:

des Chlornatriums.

$$NaCl + H_2O = NaOH + HCl,$$

welche ihrerseits wieder nach den Gleichungen:

$$NaOH = Na + -OH,$$
$$HCl = H + Cl$$

elektrolytisch zerfallen könnten. Würde die ganze Menge des Chlornatriums nach diesen Gleichungen in Ionen zerfallen, so würden aus jedem Chlornatriummolekül 4 Ionen entstehen, so dafs also eine solche Lösung einen viermal so hohen osmotischen Druck besitzen müfste, als sich aus den Gasgesetzen berechnet, und dazu käme noch der elektrolytische Zerfall des $-OH$, dessen Betrag ebenfalls nicht genau bestimmt werden kann. In Wirklichkeit ergiebt sich aber bei der Schmelzpunkts- und Siedepunktsbestimmung von Kochsalzlösungen nicht das 4- bis 5 fache, sondern nur das 1- bis 2 fache derjenigen Störung (S. 38) der Eigenschaften des Wassers, die sich aus dem Molekulargewicht des Chlornatriums nach S. 69 berechnen würde; nur bei sehr verdünnten Lösungen nähert sich die Zahl dem Doppelten des berechneten Wertes. Beim Chlorcalcium (S. 530), Chlorstrontium, Chlorbaryum, Chlormagnesium (S. 544) werden dagegen gerade in konzentrirten Lösungen Gefrierpunktserniedrigungen erhalten, die viel gröfser sind, als sie nach Arrhenius bei vollständiger Dissociation sein sollten (Jones und Chambers). Beim Chlorcadmium nimmt die molekulare Gefrierpunktserniedrigung bis zu den gröfsten Verdünnungen ständig ab, während sie nach Arrhenius mit der durch Verdünnung gesteigerten Dissociation zunehmen sollte. Diese Verhältnisse sind noch nicht genügend erforscht, um eine einheitliche Erklärung zuzulassen. Die wässerige Lösung selbst der allereinfachsten Salze

Chlorcalciums, Chlormagnesiums,

Chlorcadmiums.

scheint ein komplizirtes Gemisch zu sein, welches sowohl Moleküle des unveränderten Salzes und Wassers, als auch eine ganze Reihe von elektrolytischen und hydrolytischen Umwandlungsprodukten enthält.

Anwendungen der Ionentheorie.

Die Ionentheorie ermöglicht es, einige altbekannte chemische Thatsachen in bequemer Weise zu deuten. So haben wir auf S. 163 gesehen, dafs die gemeinsamen Eigenschaften wässeriger Säuren darauf zurückgeführt werden, dafs alle diese wässerigen Lösungen Wasserstoffionen enthalten, deren relative Anzahl auch die Stärke des sauren Geschmackes bedingt. Ferner dafs die aufserordentliche Reaktionsfähigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit der Säuren, Basen und Salze sich durch ihre Ionisation in wässeriger Lösung erklärt.

Reaktionsfähigkeit.

Dafs z. B. ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Chlorkaliumlösung und Chilisalpeterlösung sich sofort nach dem Zusammengeben genau ebenso verhält wie ein Gemisch von Kochsalzlösung und Kalisalpeterlösung:

$$KCl + NaNO_3 \rightleftarrows NaCl + KNO_3,$$

sieht man leicht ein, wenn man annimmt, dafs in beiden Mischungen dieselben 4 verschiedenen Ionen -K, -Na, -Cl, $-NO_3$ vorhanden sind.

Löslichkeit.

Die Löslichkeit der Salze ist keineswegs ihrer Fähigkeit zur elektrolytischen Dissociation proportional, wie es der Fall sein müfste, wenn die Salze nur in Form von Ionen in Lösung gingen.

Baryumsulfat ist schwerer löslich als Calciumsulfat, die Chloride des Silbers, Bleies, Natriums, Kaliums schwerer als ihre Acetate, obwohl Baryumsalze eine höhere molekulare Leitfähigkeit besitzen als Calciumsalze, und Chloride besser leiten als Acetate. Aber z. B. die altbekannte und namentlich in der Farbenindustrie ständig angewandte Thatsache, dafs Chlornatrium aussalzend wirkt, d. h. viele wasserlösliche Natriumsalze und ebenso wasserlösliche Chloride aus wässeriger Lösung abscheidet, läfst sich dadurch erklären, dafs die Konzentration der Natriumionen oder der Chlorionen in der Lösung erhöht und dadurch die elektrolytische Dissociation des betreffenden Natriumsalzes oder Chlorides zurückgedrängt wird. Durch ähnliche Betrachtungen lassen sich auch z. B. die grofsen Mengen von Salmiak rechtfertigen, die erfahrungsgemäfs bei der Abscheidung des Magnesiumammoniumphosphats und -arseniats, des Manganammoniumphosphats und ähnlicher Doppelsalze zugesetzt werden müssen. Aus der guten Leitfähigkeit der Salmiaklösungen läfst sich nämlich schliefsen, dafs sie relativ viele Ionen $-NH_4$ enthalten, was bei dem wässerigen Ammoniak nicht der Fall ist.

Aussalzen.

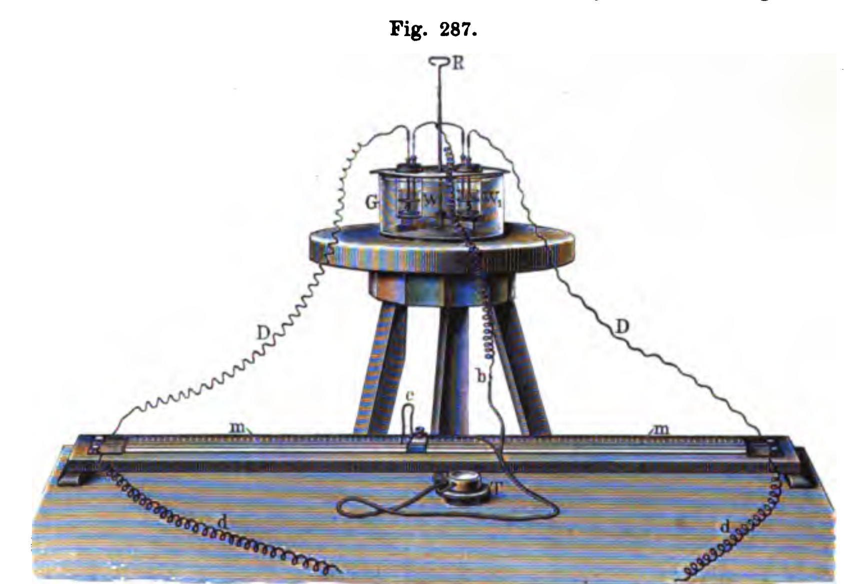
Telephonanalyse.

Auch noch nach einer anderen Richtung kann die elektrolytische Leitfähigkeit der Salze direkt in der analytischen Chemie Anwendung finden.

Lösen wir nämlich gleiche Gewichtsmengen ähnlicher Salze, wie z. B. Kaliumsulfat und Rubidiumsulfat, Chlorkalium und Bromkalium, Chlorkalium und Jodkalium oder Bromkalium und Jodkalium in gleichen Wassermengen, so sind die Widerstände dieser Lösungen annähernd proportional den Molekulargewichten der gelösten Salze (Gesetz von Bouty). Hierauf gründet sich eine sehr bequeme Methode zur schnellen Gehaltsbestimmung von Gemischen, welche ausschliefslich aus zwei solchen analytisch schwer von einander zu scheidenden Salzen bestehen. Zur Ausführung dieses Verfahrens dient der in Figur 287 abgebildete Apparat; da bei der Bestimmung der Leitfähigkeiten am einfachsten das Telephon als Indikator verwandt wird, wird die Methode als Telephonanalyse bezeichnet.

Die Drähte *d d* führen den induzirten Strom eines kleinen, des Geräusches wegen zweckmäfsig im Nebenraume aufgestellten Induktionsapparates von 4 cm Rollenlänge zur Wheatstone'schen Brücke. Der Induktionsapparat wird durch ein ebenfalls im Nebenraume aufgestelltes, auf der Figur nicht sichtbares Bunsen- oder Grove-Element unter Einschaltung von 0,6 bis 0,7 Ohm Widerstand gespeist. Der Mefsdraht *m* ist 1 m lang und genau kalibrirt. Die Drähte *D D* führen einen Zweigstrom durch die beiden Arrhenius'schen Widerstandsgefäfse *W* und W_1, cylindrische Glasgefäfse

Fig. 287.



Apparat zur Telephonanalyse.

von 9 cm Höhe und 4 cm Durchmesser, in denen mit Platinmohr überzogene Platinscheiben in etwa 2 cm Abstand als Elektroden dienen. Zwischen *W* und W_1 zweigt der Brückendraht *b* ab, welcher den Mefsdraht *m* mittels des verschiebbaren Kontaktes *c* berührt. In den Brückendraht *b* ist das Bell'sche Telephon *T* eingeschaltet, welches anspricht, sobald Wechselstrom durch *b* fliefst. Da die Widerstände wässeriger Lösungen von der Temperatur aufserordentlich stark abhängig sind (die Zunahme der Leitfähigkeit beträgt meist über 2 Prozent für jeden Thermometergrad), so mufs das Beobachtungszimmer möglichst gegen Temperaturveränderungen geschützt sein. Die empfindlichsten Teile des Apparates, die beiden Widerstandsgefäfse *W* und W_1, werden dadurch auf ganz gleichmäfsiger Temperatur gehalten, dafs man sie in ein bis zum Rande mit Wasser von Zimmertemperatur gefülltes Glasgefäfs *G* einsenkt, welches mit einem Rührer *R* und (zur Vermeidung von Verdunstungskälte) mit einem Pappdeckel versehen ist.

Um mittels dieses Aparates telephonanalytisch z. B. Chlorkalium neben Bromkalium zu bestimmen, löst man 10,00 g chemisch reines Chlorkalium in reinem destillirtem Wasser von Zimmertemperatur zum Liter. Mit dieser einprozentigen Lösung spült man die Gefäfse *W* und W_1, sowie die darin befindlichen Platinelektroden ab, füllt in *W* und W_1 je 50 ccm davon ein, schliefst den Stromkreis und stellt den Kontakt *c* auf Tonminimum ein. Wenn

man die Lösungen nicht durch unvorsichtiges Anfassen der Gefäße mit den Fingern zu stark erwärmt hat, ist die Einstellung nach wenigen Minuten konstant und wiederholte Ablesungen differiren bei einiger Übung nicht mehr als höchstens um 0,2 mm. Man nimmt das Mittel aus zwei bis drei Ablesungen.

Indem man nun das mit Chlorkaliumlösung gefüllte Gefäß W ganz unverändert läßt, entleert man das Gefäß W_1 und beschickt es mit 50 ccm einer einprozentigen Bromkaliumlösung, nachdem man vorher Elektroden und Gefäß mit derselben Lösung abgespült hat. Nachdem auch der dieser Bromkaliumlösung entsprechende Punkt am Meßdraht bestimmt und auf der Skala abgelesen ist, kann man sofort eine ganze Serie von Gehaltsbestimmungen mit beliebigen Mischungen von Chlorkalium und Bromkalium folgen lassen.

Aus jeder Probe von unbekanntem Gehalt braucht man zu diesem Zwecke nur eine genau einprozentige Lösung herzustellen, 50 ccm davon in das vorher mit derselben Lösung ausgespülte Gefäß W_1 zu füllen und auf Tonminimum einzustellen. Der Gehalt an Bromkalium ergiebt sich dann leicht aus folgender Rechnung.

A sei die auf der von links nach rechts kalibrirten Skala von 1000 mm Länge gemachte Ablesung in Millimetern, w und w_1 seien die Widerstände in den Gefäßen W und W_1. Dann ergiebt sich das Verhältnis v dieser Widerstände aus der Gleichung:

$$v = \frac{w}{w_1} = \frac{A}{1000 - A}.$$

Mit steigendem Bromkaliumgehalt des Gemisches nimmt v ab, und zwar ist die Abnahme genau proportional dem Prozentgehalt.

Ganz in derselben Weise läßt sich Kaliumsulfat neben Rubidiumsulfat (vgl. S. 519), Bromkalium neben Jodkalium und natürlich auch sehr leicht Chlorkalium neben Jodkalium bestimmen. Die einprozentigen Lösungen der reinen Salze, sowie der zu prüfenden Salzgemische werden am besten in Meßkolben von Jenaer Geräteglas hergestellt und in Gefäßen von gleichem Material abgemessen und aufbewahrt. Die Gefäße müssen vor dem Gebrauch mit destillirtem Wasser ausgekocht werden. Allenfalls kann man auch ordinäres Glas anwenden, wenn man es vorher gut mit strömendem Wasserdampf reinigt.

Geschichtliches.

Bereits Berzelius erkannte, daß die Affinität (vgl. S. 75) mit den elektrischen Erscheinungen nahe verwandt sei; er stellte eine elektrische Spannungsreihe der Elemente auf, welche sich aber in der Folge als unrichtig herausstellte (vgl. S. 578). Die eigenartigen Beziehungen, in welche die Elemente durch das natürliche System (S. 707) zu einander gerückt werden, sind in der That viel zu mannigfaltig, als daß man erwarten dürfte, sie bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften in eine einfache Reihe anordnen zu können, in welcher immer das folgende Element stärker elektropositiv wäre als das vorhergehende.

Größenordnung der Atome.

Die absolute Größe und das absolute Gewicht der Atome läßt sich bis jetzt nicht mit voller Schärfe bestimmen, indessen giebt die Physik in vielen ihrer Erscheinungen sehr gute Anhaltspunkte für eine annähernde Schätzung dieser Größen. Aus einer Anzahl nach verschiedenen Methoden angestellter, mit einander übereinstimmender Berechnungen wissen wir, daß die Dimensionen der Atome sehr wahrscheinlich kleiner sind als $^1/_{1000000}$ mm (1 mμ)

und gröfser als der zwanzigste Teil dieser Länge. In Beilage II sind nach dem uns bekannten System der Gröfsenordnungen (S. 18) diese Werte graphisch eingetragen, damit sie mit einer Anzahl anderer Entfernungen, mit den Grenzen der Sichtbarkeit, mit der Geschwindigkeit der Gasmoleküle und sonstigen irdischen und astronomischen Geschwindigkeiten verglichen werden können. Die absoluten Gewichte der Atome, welche in Beilage II keinen Platz gefunden haben, da hier nur Längenmafse und Geschwindigkeiten verzeichnet werden konnten, sind aus der auf Seite 36 gegebenen Tabelle leicht zu berechnen. Da nach Maxwell 435 000 Trillionen Wasserstoffatome 1 g wiegen, so läfst sich das absolute Gewicht jedes Elementaratoms in Grammen leicht finden, indem man die zugehörige Zahl aus den Tabellen auf Seite 50 oder 61 mit $23 . 10^{-25}$ (dem Gewicht eines Wasserstoffatoms in Grammen) multiplizirt. Es ergiebt sich z. B., dafs auch von den schwersten Atomen, denen des Urans, immer noch mehr als 1800 Trillionen auf 1 g gehen.

Korpuskeln.

Neuerdings ist von verschiedenen Seiten die Vermutung ausgesprochen worden, dafs die negativen Ionen oder „Korpuskeln" sich durch ein besonders geringes Gewicht, etwa $3 . 10^{-26}$ g, auszeichneten und als Teilstücke der Atome zu betrachten seien (Thomson, Preston); indessen dürfte für diesen neueren Ausbau der Ionentheorie die Bestätigung noch abzuwarten sein.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

NAMENREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

Berichtigungen und Zusätze:

Arsenfreier Phosphor (S. 328) wird durch Destillation des käuflichen Phosphors mit Wasserdampf erhalten (Nölting und Feuerstein).

In den Tabellen auf Seite 50 und 61 setze

Ne = 19,86; Kr = 81,00; Xe = 127,10.

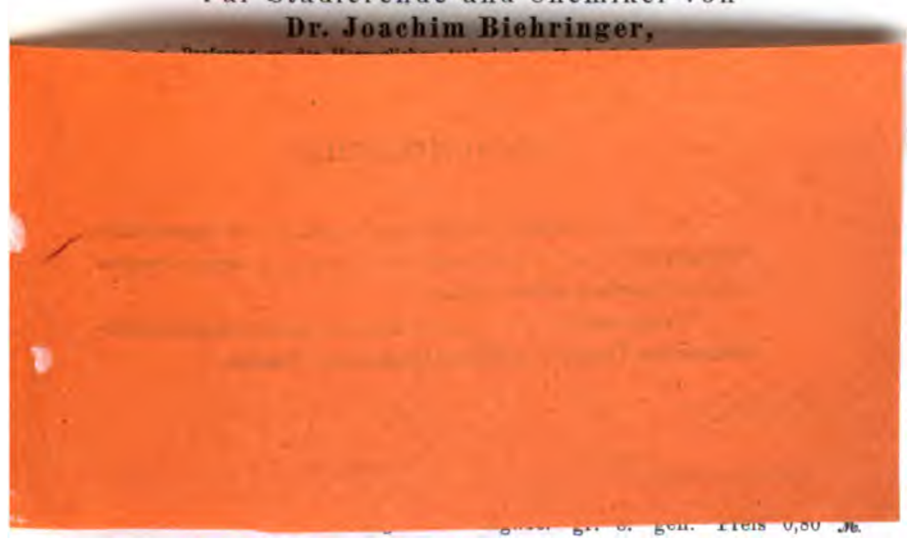
Seite 56, Zeile 21 von unten statt „1 : 2 : 3" lies „1 : 2 : 4".

„ 189, „ 10 „ „ „ „NH_3" lies „HN_3".

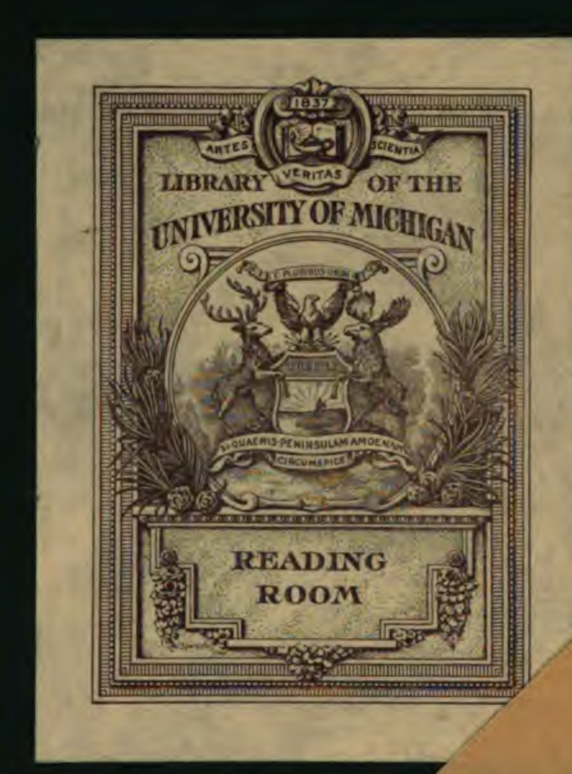
„ 191, „ 9 „ „ „ „Risson" lies „Rissom".

In einem Teil der Auflage sind noch folgende Berichtigungen nachzutragen:

S. 724, 2. Spalte, Zeile 5 v. o.	Bei „Bleisulfid vgl. Schwefelblei" ist zu lesen: „Bleisulfid 648.", „vgl. Schwefelblei" also zu streichen.
S. 731, 1. Spalte, Zeile 7 v. o.	Der Artikel „Gase, Unterschied..." ist zu setzen hinter „Gasdichte vgl. Dichte", auf S. 730, 2. Sp., Zeile 4 v. u.
S. 730, 2. Spalte, Zeile 10 v. u.	„Gas sylvestre vgl. Kohlendioxyd" ist zu setzen unter „Gaz sulfureux vgl. Schwefeldioxyd", weil hier Gas mit „z" geschrieben wird.




UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06448 6999


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
READING
ROOM